

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES

Departamento de Pintura



TESIS DOCTORAL

**Estudio del comportamiento físico-químico de materiales poliméricos
utilizados en conservación y restauración de bienes culturales**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ruth Chércoles Asensio

Directora

Margarita San Andrés Moya

Madrid, 2016

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES
DEPARTAMENTO DE PINTURA Y RESTAURACIÓN



**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DE
MATERIALES POLIMÉRICOS UTILIZADOS EN
CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE BIENES
CULTURALES**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

RUTH CHÉRCOLES ASENSIO

**Bajo la dirección de la doctora
Margarita San Andrés Moya**

Madrid, 2015

Aquellos que se enamoran solo de la práctica, sin cuidar de la exactitud o de la ciencia, son como el piloto que se embarca sin timón ni aguja, y nunca sabrá dónde va a parar.

Leonardo da Vinci (1452-1519)

El presente trabajo de Tesis ha dado lugar a diversas producciones científicas, tales como publicaciones, participación en congresos, cursos y jornadas, así como proyectos de colaboración, todos ellos relacionados con el estudio de materiales poliméricos utilizados en Conservación y Restauración del Patrimonio.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

-Investigación sobre polímeros para la restauración. I Jornada Restaura-Ciencia. Conservación de Materiales plásticos. Museo Nacional de Ciencia y Tecnología. MUNCYT. Alcobendas 21 de Mayo de 2015

-Material made from polyolefins use in task preventive conservation: A comparative study of their long-term behavior. **Chércoles R**, San Andrés M, Santos, S, De la Roja J.M, Dominguez C, Gómez M.L. **Science and technology for the conservation of cultural heritage.** Londres, 2013.Editorial: Taylor and Francis. ISBN: 978-1-178-00009-4: Páginas: 341-345.

-Synthetic Polymers and Cultural Heritage. Analytical approach by Raman spectroscopy. San Andrés, M.; Baonza, V.; Montoro, O.; Bouzas, A.; **Chércoles, R.**; Taravillo, M.; De la Roja, J. M. Book of Abstracts of RAA 2013. 7 **International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology.** Editorial: Institute for the Protection of Cultural Heritage of Slovenia. Ljubljana 2013. P28 página 112. ISBN 978-961-6902-38-0

-Polyevart: Desarrollo Experimental y Resultados de Laboratorio. **Polímeros sintéticos, Conservación y Patrimonio: Presentación del proyecto POLYEVART.** Ministerio de Educación Cultura y Deporte. Madrid 28 de Mayo de 2012

-Propuesta de evaluación de materiales poliméricos usados en la conservación de objetos patrimoniales. San Andrés, M.; Gómez, M.L.; **Chércoles, R.**; De la Roja, J.M.; del Egido, M. **Capítulo del libro: La Ciencia y el Arte III. Ciencias Experimentales y Conservación del Patrimonio Histórico.** Editorial Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicación, Información y Documentación. Madrid, diciembre de 2011. ISBN: NIPO: 551-11-103-6.

-Envejecimiento con radiación UV de un cartón pluma neutro. Estudio de su evolución cromática y composición. **Chércoles, R.**; San Andrés, M.; De la Roja, J.M.; Gómez,

M.L. **Revista OPA (Óptica Pura y Aplicada)**. Volumen 43. Páginas: 219-227. Septiembre 2010. ISSN: 219-227

- *Proyecto de Evaluación de Productos Utilizados en Conservación y Restauración de Bienes Culturales*. **Ciclo de conferencias: Proyectos del IPCE**. Madrid 13 de abril de 2010.

-*Analytical characterization of polymers used in Conservation and Restoration by ATR-FTIR spectroscopy*. **Chércoles, R.**; San Andrés, M.; De la Roja, J.M.; Gómez, M.L. **Revista Analytical and Bioanalytical Chemistry**. Springer Link, Nueva York, EEUU. Volumen 395. Páginas: 2081- 2096. Diciembre 2009.

PROYECTOS DE COLABORACIÓN

- Proyecto Geomateriales 2 (S2013/MIT_2914). Dirección General de Universidades e Investigación de la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid y el Fondo Social Europeo. **"Tecnologías y conservación de geomateriales del patrimonio"**. Desde 1 de octubre de 2014.

-Proyecto de investigación (CTQ2010-20831) Ministerio de Ciencia e Innovación- UCM. **"Polímeros Sintéticos usados en Conservación y Restauración de Objetos Patrimoniales. Caracterización y Evaluación de su comportamiento a largo plazo"**. Desde enero de 2011 hasta diciembre de 2013.

-Proyecto de colaboración entre la UCM y la Dirección General de BBAA y Bienes Culturales del Ministerio de Cultura. REF: 252/2008. **"Evaluación de Productos utilizados en Conservación y Restauración de Bienes Culturales"**. Desde marzo de 2009 hasta abril de 2012.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	6
RESUMEN	8
ABSTRACT	13
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	
I.1 INTRODUCCIÓN	18
I.2 ANTECEDENTES	21
CAPÍTULO II. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA	
II. 1 OBJETIVOS	26
II. 2 METODOLOGÍA	27
CAPÍTULO III. MATERIALES POLIMÉRICOS. SÍNTESIS Y PROCESADO	
III.1 INTRODUCCIÓN	32
III.2 SÍNTESIS DE MATERIALES POLIMÉRICOS. REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN	34
III.2.1 POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS	35
III.2.2 POLIMERIZACIÓN EN CADENA	49
III.2.3 POLIMERIZACIÓN ESTEROSCÓPICA	61
III.2.4 COPOLIMERIZACIÓN	63
III.3 PROCESADO Y ADITIVADO DE MATERIALES POLIMÉRICOS	65
III.3.1 ADITIVADO DE POLÍMEROS. TIPOS Y FUNCIONES	66
III.3.2 TIPOS DE PROCESADO O TRANSFORMADO DE POLÍMEROS	75
CAPÍTULO IV. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS	
IV.1 INTRODUCCIÓN	88
IV.2 PROPIEDADES FÍSICAS	90
IV.2.1 TAMAÑO MOLECULAR. GRADO DE POLIMERIZACIÓN	91
IV.2.2 CRISTALINIDAD	95
IV.2.2.1 Teorías sobre la cristalinidad de los polímeros	99
IV.2.2.2 Factores que afectan a la cristalinidad de un polímero	102
IV.2.3 PROPIEDADES MECÁNICAS	113
IV.2.3.1 Diagrama tensión-deformación	114

IV.2.3.2 Efecto del tiempo, la temperatura y el grado de cristalinidad sobre las propiedades mecánicas	121
IV.2.4 PROPIEDADES TÉRMICAS	125
IV.2.4.1 Expansión térmica	126
IV.2.4.2 Temperatura de transición vítrea (T _g)	127
IV.2.4.3 Temperatura de fusión (T _f)	134
IV.2.4.4 Métodos de determinación de las transiciones térmicas (T _g y T _f)	135
IV.2.5 PROPIEDADES ÓPTICAS	138
IV.2.5.1 Transparencia	139
IV.2.5.2 Color	142
IV.2.6 SOLUBILIDAD	143
IV.2.7 PERMEABILIDAD	152
IV.2.8 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	154
IV.3 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN	155
IV.3.1 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DEL POLÍMERO	155
IV.3.2 PRESENCIA DE ADITIVOS	160
IV.3.3 CONDICIONES AMBIENTALES	162

CAPÍTULO V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

V.1 INTRODUCCIÓN	175
V.2 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	176
V.2.1 TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR	177
V.2.1.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	180
V.2.2 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS	186
V.2.2.1 Pirolisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de masas (Pyr-CG/MS)	187
V.2.2.2 Cromatografía de Exclusión por tamaño molecular (SEC)	195
V.2.3 ANÁLISIS TÉRMICOS	200
V.2.3.1 Termogravimetría (TGA)	201
V.2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	205
V.2.4 TÉCNICAS FÍSICAS PARA EL ESTUDIO MORFOLÓGICO Y COLORIMÉTRICO	209
V.2.4.1 Análisis morfológico. Técnicas microscópicas	209
V.2.4.2 Análisis colorimétricos. Espectrofotocolorimetría	214
V.2.5 ENSAYOS MECÁNICOS DE TRACCIÓN	216

V.3 PROTOCOLOS DE ENVEJECIMIENTO	222
V.3.1 RADIACIÓN ARCO-XENON	225
V.3.2 RADIACIÓN UV	231
V.3.3 HUMEDAD/TEMPERATURA	233
V.3.4 TEMPERATURA	235

CAPÍTULO VI. MATERIALES OBJETOS DE ESTUDIO. RESULTADOS EXPERIMENTALES

VI.1 INTRODUCCIÓN	239
VI.2 CRITERIO DE SELECCIÓN DE MATERIALES ESTUDIADOS	243
VI.3 IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES. RESULTADOS EXPERIMENTALES	253
VI.3.1 POLIOLEFINAS	253
VI.3.2 POLIÉSTERES	299
VI.3.3 POLIACRILATOS	326
VI.3.4 POLIVINÍLICOS	344
VI.3.5 POLICARBONATOS	364
VI.4 CARTONES PLUMAS	373
VI.4.1 CARTÓN PLUMA NEUTRO CON NÚCLEO DE POLIESTIRENO	375
VI.4.2 CARTÓN PLUMA CON RECUBRIMIENTO Y CON NÚCLEO DE POLIESTIRENO	380
VI.4.3 CARTÓN PLUMA ESTÁNDAR CON NÚCLEO DE POLIURETANO	383

CAPÍTULO VII. COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS. RESULTADOS EXPERIMENTALES

VII.1 INTRODUCCIÓN	388
VII.2 COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS. CAMBIOS OBSERVADOS	389
VII.2.1 POLIOLEFINAS	391
VII.2.2 POLIÉSTERES	421
VII.2.3 POLICARBONATOS	433
VII.2.4 POLIACRILATOS	439
VII.2.5 POLIVINÍLICOS	447
VII.3 CARTONES PLUMA	455
VII.3.1 EFECTOS DE LA HUMEDAD EN CARTÓN PLUMA ESTÁNDAR (PUR)	470

CAPÍTULO VIII. CASOS DE ESTUDIO

VIII.1	INTRODUCCIÓN	473
VIII.2	CASOS DE ESTUDIO	473
VIII.2.1	GOMAS DE BORRAR	474
VIII.2.2	ESPONJAS DE POLIURETANO (PUR)	488
VIII.2.3	ESPUMAS ETILVINILACETATO (EVA)	492
VIII.2.4	ESTUDIO COMPARATIVO DE DISTINTOS MATERIALES	498

CONCLUSIONES	507
---------------------	-----

LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN ABIERTAS	518
----------------------------------	-----

BIBLIOGRAFÍA	521
---------------------	-----

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseo agradecer a la Dra. Margarita San Andrés, directora de esta Tesis, por su esfuerzo, capacidad de trabajo, cariño y apoyo mostrado en todo momento. Además de la confianza depositada en mí durante los años que ha durado este trabajo de investigación.

Expreso mi gratitud al laboratorio de materiales del Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE), dónde se han realizado parte de los análisis que se presentan en esta Tesis, especialmente a la Jefa de Área, Marian del Egidio por el interés prestado en el proyecto y por hacer que se lleve a cabo. Además agradezco a mis compañeros : Marisa Gómez, Ana Albar, Elena González, Ángela Arteaga, Conchi de Frutos, Marian Rodríguez, Pilar Borrego, Pedro P. Perez, Estrella Sanz, Jose Vicente Navarro y Manuel Blanco, por haberme cuidado y ayudado en todo momento y haberme brindado la oportunidad de aprender de ellos. De igual modo estoy muy agradecida a los componentes del Área de Intervenciones en Bienes Culturales del IPCE (Servicios de Conservación y Restauración de Obras de Arte, Patrimonio Arqueológico, Etnográfico y Patrimonio Bibliográfico, Documental y Obra Gráfica), en especial a: Isabel Argerich, Maribel Herranz, Emma García, Laura Ceballos, Lola Fuster, Carmen Ahedo, Eva Santos, Pedro García, Ana Jiménez y Juan Sánchez, por implicarse de lleno en este proyecto y preocuparse por la evolución del mismo.

Un sentido reconocimiento a mis compañeras de la Facultad, que han sufrido cada momento de esta Tesis, apoyándome y echándome una mano siempre. Gracias a: Silvia García, Consuelo Dalmau, Isabel García, Isabel Blasco y Sonia Santos.

También quiero agradecer de manera especial a Maria López Rey y Jose Manuel de la Roja su predisposición y accesibilidad durante el desarrollo de esta Tesis.

Agradezco la colaboración y ayuda prestada por el Laboratorio de Tecnología Polímeros de la Universidad Rey Juan Carlos (LATEP), en especial a Carlos Domínguez y a Verónica Liébana por su disponibilidad en todo momento.

Esta investigación ha sido desarrollada dentro del marco de los proyectos de referencia: CTQ 2010-20831, S2013/MIT-2914 y Convenio 252/2008 UCM-Dirección General BBAA y BC y del laboratorio LabMat de la UCM, por lo que estoy muy agradecida con todas aquellas instituciones, empresas y personas que me han prestado su ayuda para facilitar el desarrollo de esta Tesis.

Por último agradezco a todos aquellos que han cedido parte de su tiempo para ayudarme y apoyarme durante todo este periodo, en especial a Jorge, Candela y Estrella, que han sufrido de lleno el tiempo que este trabajo me ha llevado.

RESUMEN

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DE MATERIALES POLIMÉRICOS UTILIZADOS EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE BIENES CULTURALES

Los materiales poliméricos han experimentado una gran evolución en las últimas décadas, debido al auge de las investigaciones en torno a la síntesis de nuevos materiales y a los avances de las tecnologías asociadas a sus sistemas de procesado. Estas circunstancias han propiciado la aparición de una amplia gama de productos que presentan gran interés en numerosos ámbitos: embalaje (industria alimentaria, fármacos, productos químicos), construcción, diseño, calzado, textiles y por supuesto también en el campo de los Bienes Culturales.

Este último uso se extiende desde su empleo en una variada producción artística (pintura, escultura, instalaciones, etc.), hasta su aplicación en procesos de conservación preventiva y en tratamientos de restauración de Bienes Culturales. En relación a su uso en conservación preventiva, están muy introducidos dentro del contexto de la manipulación, exposición, almacenamiento, embalaje y transporte, bien sea como sistemas de sujeción, soporte, aislamiento o protección. En cuanto a los tratamientos de restauración es habitual su uso como adhesivos, consolidantes, recubrimientos y soportes.

Sin embargo, en general, estos materiales no han sido desarrollados para su empleo específico en el ámbito de la Conservación y Restauración del Patrimonio, sino que tienen otros usos industriales. Esta circunstancia hace necesaria la realización de estudios previos para conocer su composición, propiedades y comportamiento a largo plazo y, de esta manera, poder establecer unas recomendaciones de uso y estudiar la compatibilidad del material con la obra.

Por tanto, es importante determinar las modificaciones de tipo químico y/o físico que afectan a sus características y funcionalidad iniciales, además de estudiar los posibles efectos sobre las obras con las que van a estar en contacto. Con esta finalidad, es necesario realizar ensayos de envejecimiento artificial acelerado bajo la acción controlada de distintas variables, como son la radiación electromagnética, la temperatura y la acción combinada de la humedad y la temperatura. Todo ello, junto con la realización de los correspondientes análisis permitirá establecer los posibles mecanismos de reacción y estudiar los principales compuestos de degradación.

El objetivo principal de esta Tesis ha sido contribuir a la identificación de polímeros sintéticos utilizados en Conservación y Restauración del Patrimonio, además de evaluar su deterioro y las causas que lo provocan. A lo que hay que añadir, el propósito de aportar información útil y de fácil manejo a los profesionales que trabajan en este campo.

Para conseguir este objetivo ha sido necesario establecer una metodología de trabajo que ha permitido la adecuada selección de materiales poliméricos de origen sintético que cumplan criterios de estabilidad a largo plazo y sean compatibles con los materiales constitutivos de los Bienes Culturales. La sistemática de trabajo aplicada se ha apoyado en una colaboración interdisciplinar en la que han participado conservadores, restauradores y científicos. También se ha contado con la información aportada por distribuidores o fabricantes de materiales.

La metodología aplicada se ha basado en la realización sistematizada de análisis químicos, físicos, microscópicos, ensayos mecánicos y térmicos para caracterizar a los materiales poliméricos previamente seleccionados. Someter estos mismos materiales a un envejecimiento artificial acelerado bajo condiciones controladas de radiación electromagnética, temperatura, y la acción combinada de humedad y temperatura. Finalizado el período de envejecimiento, realizar nuevamente los análisis y ensayos indicados anteriormente y, por último, comparar los resultados correspondientes al material antes y después de su envejecimiento para poder valorar su comportamiento.

El desarrollo de esta Memoria de Investigación se distribuye en ocho capítulos, unas conclusiones y dos anexos. En estos últimos se recogen las fichas de los materiales investigados donde se incluye un resumen de los estudios realizados y sus resultados (Anexo 1) y un glosario de acrónimos, abreviaturas y símbolos (Anexo 2).

El Capítulo I corresponde a la Introducción y el Capítulo II a los objetivos y metodología (etapas de la investigación). Los dos capítulos siguientes son descriptivos; así, en el Capítulo III se explican las diferentes reacciones de síntesis de polímeros y sus condiciones de reacción, los distintos sistemas de aditivado de polímeros y la amplia variedad de técnicas de procesado existentes. En el Capítulo IV se detallan las propiedades físicas de los polímeros y las características estructurales que las determinan y, además, se explican los mecanismos de degradación más probables según la estructura química del material y las condiciones ambientales.

En el Capítulo V se describe la metodología experimental aplicada en esta investigación y se explican las técnicas analíticas utilizadas para determinar la composición de los materiales (matriz polimérica, aditivos y cargas). Estas han sido Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier con dispositivo de Reflectancia Total Atenuada acoplado (FTIR-ATR), Pirólisis con posterior separación por Cromatografía de Gases y detección con Espectrometría de Masas (Pyr-CG-MS); en algunos casos también se ha utilizado Microscopía Electrónica de Barrido con análisis elemental cualitativo mediante dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX). Para el análisis morfológico se han aplicado técnicas microscópicas: Microscopía Electrónica de Barrido en modo electrones secundarios [SEM(SE)], Microscopía Óptica (MO) y Microscopía Estereoscópica (ME). Las propiedades térmicas han sido determinadas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA) y las propiedades colorimétricas han sido evaluadas mediante técnicas de espectrofotocolorimetría. Asimismo, se han realizado ensayos de tracción para el estudio de propiedades mecánicas y Cromatografía de Exclusión por tamaño molecular (SEC) para obtener información sobre la masa molecular media del polímero. En este mismo Capítulo se describen, los protocolos de preparación de muestras y el diseño de los ensayos de envejecimiento artificial acelerado bajo variables controladas.

Los Capítulo VI, VII y VIII corresponden a los resultados experimentales de esta investigación, su interpretación y discusión. En el Capítulo VI se recogen los datos referidos a la caracterización de los materiales investigados. Incluye la identificación de su composición química referida a la matriz polimérica, los aditivos (plastificantes, agentes espumantes y aditivos anti UV) y cargas. También se ha identificado el tipo de procesado para obtener láminas, fibras, espumas, planchas, planchas corrugadas, etc. Asimismo se han estudiado sus propiedades mecánicas y térmicas. Toda esta información va acompañada de numerosos ejemplos de usos prácticos de estos materiales.

El Capítulo VII corresponde al estudio de ciertos materiales tras ser sometidos a envejecimiento artificial acelerado. Se ha comprobado que algunos han resultado estables en las condiciones aplicadas, mientras que otros han sufrido importantes cambios. Estos han sido debidos a su propia estructura química, que experimenta fácilmente procesos de oxidación (fotooxidación) que vienen acompañados de una variación cromática (amarilleamiento), aumento de dureza, fragilidad y disminución de la masa molecular. También se ha evidenciado la aparición de productos ácidos de

degradación y la ruptura de cadenas poliméricas, dando como resultado materiales que disminuyen sus prestaciones mecánicas iniciales.

Además los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que, en algunos casos, la pérdida de plastificante del material es la principal degradación física, repercutiendo directamente en sus propiedades.

La conclusión principal de esta Tesis es la necesidad de la investigación sistematizada de este tipo de materiales debido a su variedad, tanto de composición como de forma de presentación y aplicación práctica en el campo de Conservación y Restauración del Patrimonio. Asimismo, se ha constatado que la metodología de trabajo utilizada en esta investigación ha resultado apropiada para poder determinar sus propiedades y predecir el comportamiento de estos materiales frente al envejecimiento.

En cualquier caso, hay que señalar que cada material y su aplicación particular en el contexto de Bienes Culturales requiere la realización de estudios previos para aplicar la metodología descrita y determinar los protocolos de envejecimiento y preparación de muestra apropiada a la investigación que se pretenda realizar.

ABSTRACT

STUDY ABOUT PHYSICAL-CHEMICAL BEHAVIOUR OF POLYMERIC MATERIALS USED IN CONSERVATION AND RESTORATION OF CULTURAL HERITAGE

Polymeric materials have experimented a great evolution in the last decades due to the growing investigations around synthesis of new materials and the progress made in technologies related to its manufacturing. Those circumstances have led to the outcome of a wide range of products that show a great potential in several sectors: packaging (alimentary industry, pharmacy, and chemical products), building, design, shoemaking, textil and, of course, in the Artworks Field

This last application ranges from its use in a variety of artistic productions (painting, sculpture, installations, etc.), in preventive conservation or in restoration treatments for Artworks. In relation with its use in preventive conservation, they are regularly used in the ambit of manipulation, exhibition, storage, packaging and transport as fixing, support, and isolation or protection systems. As for the restoration treatments, they are typically used as adhesives, consolidants, coatings and supports.

Nevertheless, in general, these materials have not been developed for its specific use in the field of the Conservation and Restoration of Heritage but for other industrial uses. This circumstance brings the need of performing a previous assessment in order to find its composition, properties and long term behavior so as to be able to determine a set of recommendations for its use and establish the compatibility of the material with the work of art.

Therefore, it is important to determine the chemical and /or physical modifications that may affect its initial characteristics and functionality and additionally, the possible effects on the artworks they are going to be in contact with. For this objective, it is necessary to perform accelerated aging tests, under the controlled action of several variables as electromagnetic radiation, temperature and the combined action of humidity and temperature. All these followed by its correspondent analysis will allow the determination of possible reaction mechanisms and to study the main resulting degradation components.

The main objective of this Thesis has been to contribute to the identification of synthetic polymers used in Heritage Conservation and Restoration works as well as to evaluate their degradation and the factors that may cause it. Additionally, it has the

added goal of providing useful and easy-to-consult information to the professionals working in this field.

In order to achieve this objective it has been necessary to establish a methodology of work that has allowed the adequate selection of polymeric materials with synthetic origin that fulfil the criteria of long-term stability and are compatible with the constitutive materials of the Art Works. The work system applied has been based in an interdisciplinary collaboration between conservators, restorers and scientifics. Manufacturers and distributors of the studied materials have also provided useful information for the works.

The employed methodology has been based on the systematic performance of chemical, physical, microscopical analysis and mechanical and thermal tests to characterize the polymeric materials previously selected. These same materials have then been subjected to an artificial accelerated aging process under controlled conditions of electromagnetic radiations, temperature and the combined action of humidity and temperature. Once the aging process has ended, the initial battery of analysis and tests has been again performed and results have been compared for each material before and after the aging process in order to assess its behaviour.

This Research Memory has been organized in eight chapters, the conclusions and two annexes. Annex 1 present the file cards of each assessed material with a summary of the studies performed with it and their correspondent results. Annex 2 presents a glossary of abbreviations, acronyms and symbols.

Chapter I contains the Introduction and Chapter II the objectives and methodology (stages of the research). The next two chapters are descriptive. Chapter III explains the different polymer synthesis reactions and its reaction conditions, the different kind of aditiviation systems and the wide range of existing processing techniques. Chapter IV details the physical properties of polymers, the structural characteristics determining them and the most probable degradation mechanisms according to the material chemical structure and the environmental conditions

Chapter V describes the experimental methodology applied in this research and the analytical techniques used to determine the composition of materials (polymeric matrix, additives and fillers) are explained. These have been Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflection (ATR-FTIR), Pyrolysis-Gas

Chromatography-Mass Spectrometry (Pyr-GC-MS); in some cases it has also been used Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometer (SEM-EDS). For the morphological analysis, several microscopical techniques have been used: Scanning Electron Microscopy – Secondary Electron (SEM-SE), Optical Microscopy (OM) and Stereoscopic Light Microscopy. The thermal properties have been determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and colorimetric properties have been evaluated through Spectrophotocolorimetric techniques. Additionally, traction test have been performed for the study of mechanical properties and Size Exclusion Chromatography (SEC) to obtain information about the polymer medium molecular mass. In this same Chapter, the protocols of samples separation and the design of accelerated aging tests under controlled variables are described.

Chapters VI, VII and VIII contain the experimental results of this research, its interpretation and discussion. Chapter VI contains the data related to the characterization of the assessed materials. It includes the identification of their chemical composition referred to the polymeric matrix, additives (plasticizers, foam agents and anti UV additives) and fillers. It has also been identified the type of processing used to obtain films, sheets, fibers, foams, corrugated sheets, etc. Additionally, their mechanical and thermal properties have been assessed. All this information is presented with several examples of practical uses for these materials.

Chapter VII contains the assessment of some materials after having been subjected to accelerated aging processes. It has been found that some have remained stable under the applied conditions while others have experienced remarkable changes. These changes are due to their own chemical structure that experiments easily oxidation processes (photooxidation) that come together with a chromatic change (turning yellow), increase of hardness, fragility and decrease of the molecular mass. It has also been found the existence of degradation acid products and the rupture of polymeric chains, leading all this phenomenae to a reduction of the initial mechanical properties of the materials.

Additionally, the obtained results have shown that in some cases, the loss of material plasticizer is the main physical degradation obtained, impacting directly in the material properties

The main conclusion of this Thesis is the need of a systematic assessment of these kinds of materials due to their high variety in composition, presentation and

practical application in the field of Heritage Conservation and Restoration. It has also been confirmed that the work methodology used in this research has been appropriate in order to determine the properties and aging behavior of the assessed materials.

It must be remarked that every material and its particular application in the context of Artworks requires a previous study to apply the described methodology and to determine the right sample preparation and aging protocols adapted to the specific research.

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

I.1 INTRODUCCIÓN

Los tratamientos y materiales aplicados en los procesos de Conservación del Patrimonio han experimentado una gran evolución en las últimas décadas. Esto se debe, en gran parte, al desarrollo de la química de las macromoléculas, las investigaciones dirigidas a la síntesis de nuevos polímeros y los avances de la industria asociada a su producción. Todo ello ha hecho posible que exista una gran variedad de polímeros sintéticos y técnicas de procesamiento de los mismos, a lo que se le suma una diversidad de aditivos, cargas y sustancias de refuerzo que modifican sus propiedades.

Esto hace que hayan aumentado enormemente, las prestaciones proporcionadas por este tipo de productos y por lo tanto también sus aplicaciones. Consecuentemente, en las últimas décadas ha aparecido en el mercado una amplia gama de productos que presentan gran interés dentro del campo de la Conservación y Restauración del Patrimonio Cultural.

Existe numerosa bibliografía en la que se describen los materiales utilizados en técnicas pictóricas tradicionales y modernas y en tratamientos de conservación-restauración de obras de arte, así como las pautas a seguir para la adecuada conservación preventiva de Bienes Culturales. En toda esta literatura se incluyen sustancias de naturaleza polimérica que, en el caso de su uso en la producción artística (materiales y técnicas pictóricas), pueden actuar como soportes, aglutinantes o barnices [GETTENS Y STOUT, 1966; MASSCHELEIN-KLEINER, 1978; MILLS Y WHITE, 1987; Gómez, 1994; CALVO, 2003; LEARNER, 2004; KROUSTALLIS, 2008]. En cuanto a los tratamientos de restauración, resulta muy frecuente el uso de polímeros sintéticos

como barnices, adhesivos, consolidantes y fijativos [SAMET, 1984; HORIE, 1994; SAN ANDRÉS, 1995] y por último es muy habitual, el empleo de estos materiales dentro del contexto de la manipulación, exposición, almacenamiento, embalaje y transporte, bien sea como sistemas de sujeción, soporte, aislamiento o protección [HATCHFIELD, 2002: 159 – 164, ROTAECHE, 2007: 114 – 121, TÉTREAU, 2003].

Sin embargo, en general, estos materiales no han sido desarrollados para su empleo específico en el ámbito de la Conservación y Restauración de Bienes Culturales, sino que tienen otros usos industriales. Asimismo, la mayor parte reciben unas denominaciones comerciales de las que difícilmente se puede deducir su composición, a lo que hay que añadir que muchos materiales están sujetos a patentes, por lo que no es posible conocer toda la información sobre su transformación o procesado así como los aditivos y cargas añadidos para mejorar sus propiedades.

Dentro del campo de la Conservación y Restauración es esencial conocer la composición de los materiales utilizados, su estructura, sus propiedades, la naturaleza de los aditivos, cargas y sustancias de refuerzo añadidas en su procesado, para así poder establecer unas recomendaciones de uso y por supuesto, poder establecer si el material es compatible con la obra de arte.

Por otra parte, aunque el término de polímero sintético suele ir asociado a perdurabilidad, se ha demostrado, en numerosas ocasiones, que pueden experimentar importantes modificaciones de tipo químico y/o físico que afectan a sus características y funcionalidad iniciales [VAN OOSTEN, 2011; ROTAECHE, 2011; GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, 2010; SASHOUA, 2008; VAN OOSTEN et al., 2001; ALLEN et al, 1991].

Por lo tanto, al igual que los demás materiales, todos los polímeros sintéticos modifican su composición original transcurrido un cierto período de tiempo; estas modificaciones son favorecidas por la acción aislada o combinada de determinadas condiciones ambientales. El tipo de transformaciones experimentadas, su intensidad y la velocidad a la que se producen están promovidos por diferentes factores, entre los que destaca la propia composición del material.

Para obtener información sobre estas modificaciones y conocer sus posibles efectos sobre los materiales que constituyen las obras y con las que van a estar en

contacto (directo o indirecto)¹, estos nuevos materiales deben ser investigados previamente. Con esta finalidad han de ser sometidos a ensayos de envejecimiento artificial acelerado bajo la acción controlada de distintas variables, como pueden ser la radiación electromagnética, la temperatura y la acción combinada de la humedad y la temperatura.

Además, resulta imprescindible, disponer del mayor número de datos posible relacionados con la composición de estos productos, tanto en lo que se refiere a la naturaleza del monómero o monómeros de partida, como en lo que respecta a los aditivos que pueda contener el producto comercializado (plastificantes, conservantes, espesantes, cargas, etc.).

Como fase previa a todo lo anterior, es fundamental la consulta de bibliografía científica relacionada con la investigación de polímeros: ciencia de los polímeros, procesos de polimerización y de transformado, causas y efectos de su degradación. Algunas de estas publicaciones tienen como objetivo prioritario el estudio de estos materiales dentro del contexto de la conservación del patrimonio [EATON AND MEREDITH, 1988; BROMMELLE et al, 1984; HAUPT, 1985; ALLEN et al., 1992; GRATTAN, 1993; HORIE, 1994; VAN OOSTEN et al., 2002; KENEGHAN Y EGAN, 2008; SHASHOUA, 2008]. Además resulta aconsejable revisar la información proporcionada por el suministrador y el fabricante, puesto que, normalmente, contiene datos de interés.

Debido a la importancia que tiene el estudio de la composición, de las propiedades físicas y químicas y del comportamiento a largo plazo de los materiales poliméricos, en las últimas décadas se han promovido investigaciones dirigidas a profundizar en estas cuestiones y, además, favorecer el desarrollo de otros nuevos materiales que mejoren las prestaciones de los ya existentes.

Algunas líneas de investigación se han dirigido a demostrar que las alteraciones pueden proceder del propio material, ya que hay polímeros intrínsecamente inestables, tal es el caso de ciertos derivados celulósicos (acetato y nitrato de celulosa) [SELWITZ, 1988; MORGAN, 1991], o bien derivar de la naturaleza de sustancias añadidas en el procesado del polímero para la obtención del producto final

¹ Bajo la denominación de "contacto directo" entendemos aquellos materiales que permanecen unidos de forma íntima y permanente al bien cultural, tal es el caso de los adhesivos, barnices y consolidantes. Las espumas de protección, soportes temporales, materiales de embalaje, etc., entrarían dentro del grupo de aquellos que están en "contacto indirecto".

[GARCÍA Y SAN ANDRÉS, 2006] , por ejemplo, la adición de plastificantes es necesaria para facilitar el procesado del poli(cloruro de vinilo) (PVC) y este aditivo afecta negativamente a su comportamiento a largo plazo [GARCÍA et al., 2008].

Otras líneas de investigación se enfocan en la realización de estudios de composición y caracterización de materiales poliméricos utilizados en conservación y restauración. [BRAUN, 1992, SELWITZ, CH, 1992, STEIN, R ET AL, 2000 Y COLOMBINI, A ET AL, 2008].

En el desarrollo de esta Memoria de Investigación se recogen los resultados obtenidos del estudio de la composición y propiedades de algunos polímeros sintéticos, antes y después de ser sometidos a ciclos de envejecimiento artificial acelerado. La finalidad de esta investigación ha sido evaluar los cambios experimentados, si lo hubiera, y determinar los factores que los han provocado. Todo ello encaminado a aportar una orientación a los conservadores y restauradores, sobre los productos poliméricos a utilizar, además de recomendaciones sobre los nuevos materiales que, de manera continuada, aparecen en el mercado con denominaciones comerciales variadas y composiciones escasamente especificadas.

I.2 ANTECEDENTES

Tal y cómo se ha expuesto y teniendo en cuenta la problemática asociada a la Conservación y Restauración de obras de arte realizadas con polímeros sintéticos, así como las prestaciones de los nuevos productos poliméricos utilizados en la conservación y restauración del patrimonio, existen importantes grupos de investigación nacionales e internacionales que impulsan líneas de trabajo relacionadas con estos temas.

Uno de los ejemplos más significativos es el Proyecto Europeo POPART "Preservation of Plastic Artefacts in museum collections" [<http://popart.mnhn.fr/>] en el que participan algunos de los más importantes Museos y Centros de Investigación Europeos relacionados con el Patrimonio y cuyos resultados han sido recientemente publicados [LAVÉDRINE et al., 2012].

Otro proyecto de interés es el liderado por la Institución americana The Getty Conservation Institute (GCI) titulado Preservation of Plastics

[<http://www.getty.edu/conservation/science/plastics/index.html>]. Este tema también es abordado por el Canadian Conservation Institute (CCI) [<http://www.cci-icc.gc.ca/rd/rdprojects-projetsrd-eng.pdf>] y no se puede dejar de mencionar el Internacional Council of Museums – Comité for Conservation (ICOM – CC), que dentro de sus grupos de trabajo acoge uno específicamente dedicado a la problemática asociada a los materiales modernos y al arte contemporáneo (Modern Materials and Contemporary Art) [<http://www.icom-cc.org/32/working-groups/modern-materials-and-contemporary-art-/>].

En los últimos años se han celebrado reuniones y congresos específicos relacionados con estos temas. Es de destacar el 2nd International Workshop on Science, Technology and Cultural Heritage celebrado en Catania (Italia) en el año 2005. Las aportaciones más relevantes presentadas en este evento fueron publicadas en un número especial de la revista *Macromolecular Symposia* con el inequívoco título “Macromolecules in Cultural Heritage” [CAPPITELI, SHASHOUA, VASSALLO, 2006]. También es de interés la Conferencia interdisciplinar “Plastics. Looking at the Future and Learning for the Past”, celebrada en el Victoria and Albert Museum en el año 2007 y dirigida a discutir los problemas de inestabilidad de los materiales plásticos que forman parte de las colecciones de Museos de Arte Moderno y Contemporáneo y de los Museos de Artes Decorativas. Los trabajos presentados por los especialistas en este campo han sido recientemente publicados [KENEGHAN, EGAN, 2008].

En España también existe una gran preocupación en torno a estos temas. Así el Grupo de Trabajo de Arte Contemporáneo del Grupo Español de Conservación del International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (GEIIC) organiza anualmente Jornadas específicas sobre Conservación de Arte Contemporáneo [<http://ge->

iic.com/index.php?option=com_content&task=blogcategory&id=65&Itemid=66].

Asimismo, algunas de las líneas de trabajo de grupos de investigación consolidados tienen por objetivo estudiar las características de los materiales poliméricos utilizados en tratamientos de conservación-restauración, tal es el caso de los trabajos realizados en el departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universidad Politécnica de Valencia [DOMÉNECH-CARBÓ, et al. , 2001; DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2008] o en el Departamento de Química-Física de la Universidad de Santiago de Compostela en colaboración con el Centro Galego de Restauración de Arte Contemporáneo [SANMARTÍN et al., 2004; LAZZARI et al., 2005; LAZZARI et al., 2011].

Por último, hay que señalar que dentro de las líneas fundamentales de investigación del proyecto europeo NET-HERITAGE (7º Programa Marco Europeo), se encuentran el Topic 5 "Evaluation of treatments and materials used in conservation at present and over recent decades, assessing their suitability and future consequences" y el Topic 6 "Alteration and conservation of materials with special focus on modern materials used in contemporary Art and Architecture and also as cultural information storage (CDs, DVDs, etc.)", que tienen relación directa con el tema

Lo recogido en los apartados anteriores pone de manifiesto el interés de los estudios relacionados con estos nuevos materiales, así como la prioridad que tienen estos temas en el contexto internacional. Es precisamente la importancia de la investigación en torno a los materiales poliméricos que actualmente se están empleando en procesos de conservación y en tratamientos de restauración lo que ha llevado a proponer esta Tesis.

Esta investigación ha sido posible gracias al apoyo y participación activa del Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE) a través de un Convenio de Colaboración entre el Ministerio de Cultura (Dirección General de Bellas Artes) y el Vicerrectorado de Investigación y Política Científica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), con el título: "Evaluación de productos utilizados en Conservación y Restauración de Bienes Culturales" de tres años de duración (23/12/2008 hasta 23/12/2011).

Gracias a este Convenio fue posible la realización de un trabajo conjunto entre miembros del grupo de investigación (UCM-930420) del Departamento de Pintura (Pintura y Restauración) de la Facultad de Bellas Artes, del laboratorio de Materiales de dicha Facultad (LabMat) y del Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE).

Además, se ha contado con la financiación de un Proyecto I+D+i del Ministerio de Ciencia en Innovación (CTQ2010-20831) con una duración de tres años (1/01/2011 hasta 31/12/2013) sobre: Polímeros sintéticos usados en Conservación y Restauración de objetos patrimoniales, que ha permitido numerosos avances en la investigación llevada a cabo.

Como resumen de lo recogido en este Capítulo, hay que señalar que esta Tesis, ha sido realizada con la intención de colaborar y contribuir a la investigación de polímeros sintéticos utilizados en Conservación y Restauración, además de evaluar su

deterioro y las causas que lo provocan. A lo que hay que añadir, el propósito de aportar información útil y de fácil manejo a los profesionales que trabajan en este campo.

CAPÍTULO II.

OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

II.1 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta Tesis ha sido establecer una metodología de trabajo que permita seleccionar aquellos materiales poliméricos sintéticos que cumplan criterios de estabilidad a largo plazo y sean compatibles con los materiales originales constitutivos de los Bienes Culturales. Esta metodología de trabajo se apoya en una colaboración interdisciplinar dónde participan conservadores, restauradores y científicos. También se ha contado con la información aportada por distribuidores o fabricantes de materiales.

Por tanto, atendiendo a lo anterior, los objetivos específicos han sido los siguientes:

1. Análisis de la composición química de distintos materiales sintéticos empleados en conservación-restauración.
2. A partir de los correspondientes estudios experimentales, interpretar los resultados obtenidos referidos a su comportamiento en condiciones controladas de envejecimiento artificial. Los factores ambientales a considerar serán: humedad y temperatura, temperatura y radiación electromagnética.
3. Evaluación de la estabilidad de los materiales poliméricos investigados, referida a las propiedades que los hacen eficaces para cumplir su función. Estudio de su degradación frente al envejecimiento. En los casos que sea oportuno, realizar una valoración del efecto resultante al sustituir un producto inestable por otro, todo ello sin introducir nuevos daños en los bienes culturales.
4. Elaboración de un fichero que refleje las características técnicas (composición, propiedades físicas y químicas, comportamiento a largo plazo...) además de la

información aportada por los restauradores, en cuanto a aplicabilidad y condiciones de uso. Estas fichas forman un manual de trabajo de uso específico para el ámbito de la conservación y restauración del patrimonio, estableciendo así un protocolo de selección de los materiales más apropiados para: la exposición, almacenamiento, manipulación e intervención de obras de arte en Museos e Instituciones responsables del Patrimonio.

5. Difusión de los resultados a través de los cauces habituales de divulgación y de una página web de acceso abierto.

II.2 METODOLOGÍA

La metodología seguida se basa en la realización sistematizada de análisis químicos, físicos, microscópicos, ensayos mecánicos y térmicos para caracterizar a los materiales poliméricos previamente seleccionados. Someter estos mismos materiales a un envejecimiento artificial acelerado en unas condiciones controladas de radiación electromagnética, temperatura y humedad y temperatura. Finalizado el período de envejecimiento, realizar nuevamente los análisis y ensayos indicados anteriormente y, por último, comparar los resultados correspondientes al material sin envejecer y envejecido para poder valorar su comportamiento. En la Figura II. 1 se muestra un diagrama con las etapas seguidas en el desarrollo de esta investigación.

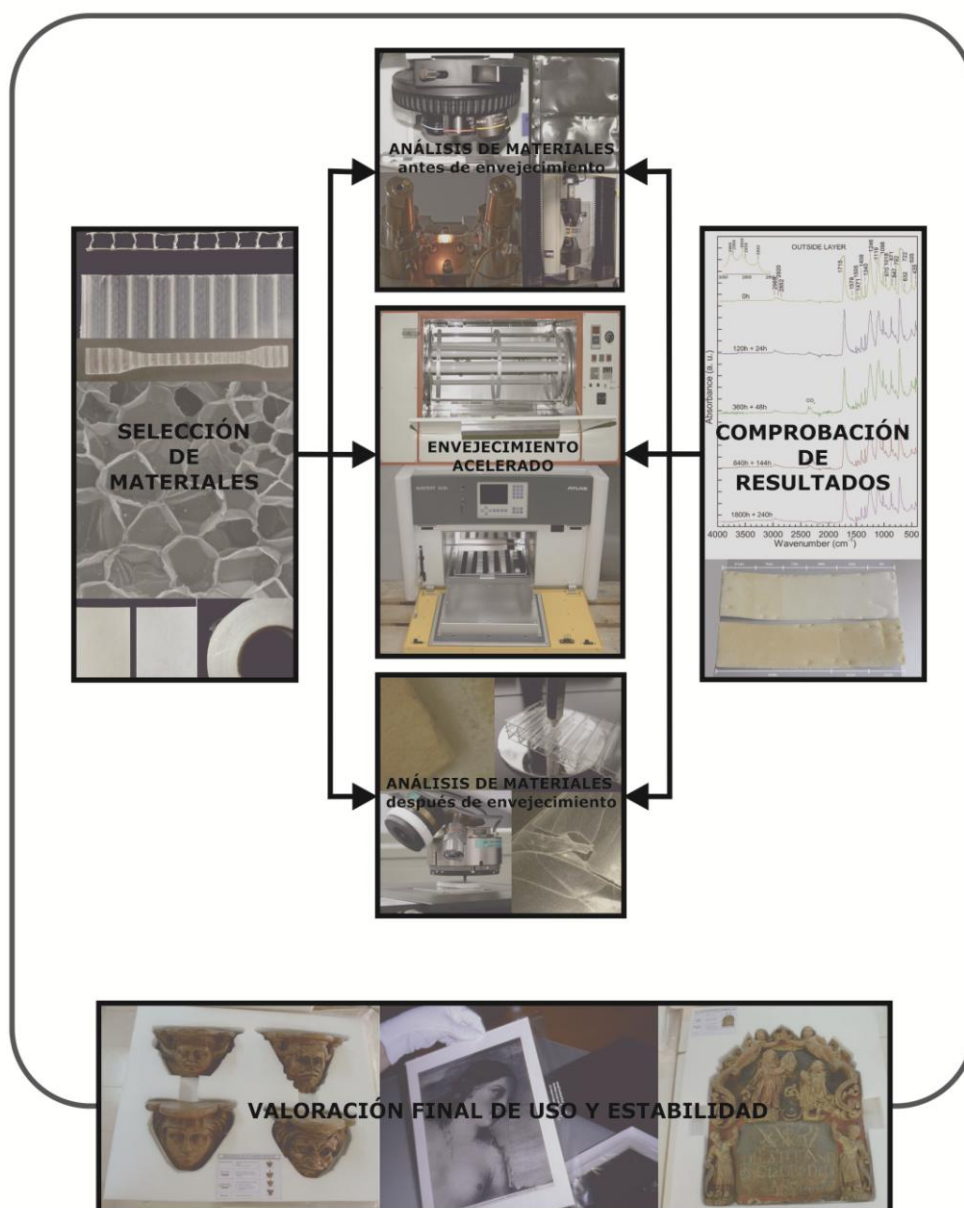


Fig. II. 1. Diagrama de etapas en el desarrollo de la investigación

Para llevar a cabo esta metodología se han seguido las siguientes etapas:

1. Documentación-revisión bibliográfica. Se han consultado diferentes tipos de fuentes, algunas del ámbito puramente científico y otras más específicas del campo de conservación y restauración. En ambos casos se trata de libros y monografías, publicaciones periódicas y actas de Congresos y Jornadas. También se ha buscado información en catálogos de materiales y páginas web de fabricantes y suministradores.
2. Selección de los materiales poliméricos más utilizados por parte de los profesionales de las distintas especialidades de conservación-restauración del patrimonio (pintura, escultura, material pétreo, arqueología, documento gráfico, etc.). Esta etapa se ha realizado en estrecha colaboración con especialistas en conservación y restauración de los distintos tipos de bienes patrimoniales muebles.
3. Preparación de las muestras teniendo en cuenta su forma de presentación, las condiciones de envejecimiento, propiedades a estudiar, así como los ensayos y medidas a realizar.
4. Diseño de un protocolo de ensayos de envejecimiento artificial acelerado de polímeros. Las variables a considerar serán: temperatura, humedad y temperatura y radiación electromagnética (arcoXenon y ultravioleta).
5. Desarrollo y puesta a punto de un método analítico para la identificación de polímeros con un equipo de pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (Py-GC-MS).
6. Establecer un protocolo para la realización de los análisis térmicos mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).
7. Caracterización química de los materiales estudiados mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en modo reflexión total atenuada (FTIR-ATR), Py-GC-MS, TGA y DSC. En el caso de los materiales constituidos por poliolefinas también se realizan análisis mediante cromatografía de exclusión en gel (GPC).

8. Evaluación del color de las muestras mediante espectrofotocolorimetría mediante la aplicación de un protocolo de medidas colorimétricas adecuado al tipo de materiales investigados.
9. Estudio de las características morfológicas de los materiales mediante el uso de técnicas microscópicas (microscopio estereoscópico, ME, microscopía óptica, MO y microscopía electrónica de barrido, MEB).
10. Diseño de un protocolo de ensayos físicos, partiendo de las normas que se aplican en la caracterización de adhesivos, consolidantes, protectores, aislantes y soportes.
11. Someter a envejecimiento artificial acelerado los productos comerciales, previamente caracterizados física y químicamente.
12. Analizar los materiales envejecidos mediante espectroscopia FTIR-ATR, TGA y DSC. Realizar su estudio colorimétrico, análisis morfológico y ensayos físicos de tracción. En el caso de las poliolefinas también se realizan análisis mediante GPC.
13. Interpretación y procesado de los resultados obtenidos, análisis comparativo de los resultados de las medidas realizadas a diferentes tiempos de envejecimiento y siempre tomando como referencia las muestras no envejecidas. De esta manera se podrá deducir el comportamiento de los materiales investigados.
14. Divulgación de resultados: desarrollo de una página web en el que queden recogidos los resultados obtenidos y elaboración de fichas con el resultado de los estudios y ensayos realizados.

CAPÍTULO III.

MATERIALES POLIMÉRICOS. SÍNTESIS Y PROCESADO

III.1 INTRODUCCIÓN

La historia de los nuevos materiales poliméricos se inicia a finales del siglo XIX y, desde entonces hasta la actualidad, su desarrollo ha ido en aumento [KAUFMAN, 1963]. Surge con los primeros materiales plásticos de moldeo de origen semi-sintético obtenidos a partir de la celulosa, siendo Alexander Parkes uno de sus principales responsables. En 1860, Parkes obtiene el nitrato de celulosa al hacer reaccionar la celulosa con ácido nítrico, en presencia de ácido sulfúrico. Mediante la incorporación de aceite de ricino, este producto se podía moldear, proporcionando un material transparente, duro y a la vez flexible. Este material, conocido como *Parkesina*, fue presentado en la Gran Exposición de Londres de 1862 y, en reconocimiento a su aportación, Parkes fue galardonado con la medalla a la "excelencia del producto". Años más tarde, John Hyatt sustituye el aceite de ricino por el alcanfor, resultando un plástico de moldeo de mejor calidad, que comercializa como *Celuloide* y patenta en el año 1872 [GARCÍA y SAN ANDRÉS, 2002; GARCÍA y SAN ANDRÉS, 2005; SAN ANDRÉS y GARCÍA, 2008]. Posteriormente, alrededor de los años 20, se desarrollaron otros materiales poliméricos derivados de la celulosa, así como compuestos de silicona. Más adelante comenzó la síntesis de nuevos polímeros a partir de derivados del petróleo y de monómeros obtenidos en el laboratorio, por ejemplo, en 1930, se realizó la primera producción industrial del poli (estireno) por la empresa alemana BASF.

De forma paralela se fueron ampliando los conocimientos estructurales, los estudios de los mecanismos de reacción y el campo de aplicaciones de los nuevos materiales poliméricos, por lo que poco a poco la industria de los polímeros fue creciendo.

Las primeras aportaciones con base científica fueron protagonizadas por Herman Staudinger que, a lo largo de la década de 1920, dio a conocer sus teorías sobre la estructura macromolecular de los polímeros. Sin embargo, hubo que esperar muchos años hasta que la comunidad científica asumiera sus aportaciones que, finalmente, fueron reconocidas otorgándole el Premio Nobel en 1953.

Desde un punto de vista histórico, en principio, los polímeros se clasificaron en dos grandes familias que atendían a los dos principales mecanismos de síntesis de estos materiales: polimerización por condensación y polimerización por adición. Esta clasificación fue establecida por Wallace Carothers apoyándose en los procesos que desarrolló en la empresa DuPont y que le permitieron sintetizar una gran variedad de polímeros. Sin embargo, más adelante se constató que, como criterio de clasificación, era más conveniente clasificar estas reacciones atendiendo a la cinética de la reacción y a la forma en que tiene lugar el proceso de crecimiento o formación del polímero. Por esta razón, en la actualidad se establecen los siguientes tipos: polimerización por etapas y polimerización en cadena. Asimismo, estas reacciones de polimerización pueden llevarse a cabo en diferentes condiciones, por lo que el criterio de clasificación se amplió a: procesos continuos o discontinuos y homogéneos o heterogéneos.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que una vez obtenido el polímero, generalmente, éste se mezcla con una serie de aditivos (estabilizantes, plastificantes, cargas, lubricantes, etc.) y se somete a ciertos tratamientos; todo ello con el objetivo de convertirlo en un producto de interés comercial. El conjunto de estas operaciones se conoce como procesado del polímero.

En este Capítulo se van a describir las diferentes reacciones de síntesis de polímeros y sus condiciones de reacción. Además, se explican los distintos sistemas de aditivado del polímero y la amplia variedad de técnicas de procesado. Todas estas cuestiones, están relacionadas con los principales materiales poliméricos de interés en el campo de la Conservación y Restauración del Patrimonio Cultural.

III.2 SÍNTESIS DE MATERIALES POLIMÉRICOS. REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

Como ya se ha indicado, la primera clasificación de las reacciones de polimerización abarcaría reacciones de policondensación y de poliadición. Para que se produzca una reacción de polimerización por condensación, los monómeros de partida deben contener más de un grupo funcional reactivo, a través de estos grupos, y mediante su reacción, se produce su concatenación dando lugar a una cadena polimérica. Este proceso va acompañado de la eliminación de una molécula de bajo peso molecular. Un ejemplo característico de este tipo de reacciones es el de formación de un poliéster a partir de un diácido y un dialcohol, o el de la obtención de una poliamida por reacción de un diácido y una diamina (Fig. III.1)

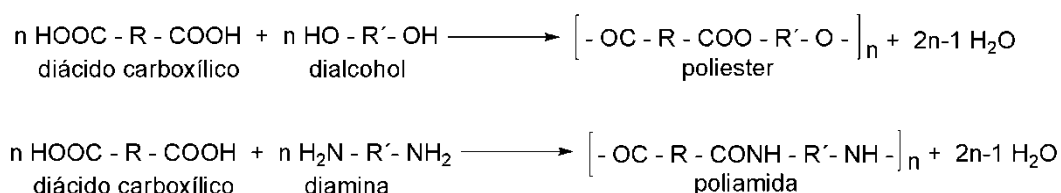


Fig. III.1. Reacciones de polimerización por condensación. Formación de poliéster y poliamida

En cuanto a las reacciones de polimerización por adición, los monómeros se unen entre sí gracias a procesos de adición, a partir de los dobles enlaces presentes en las moléculas de partida. Tal es el caso de los polímeros vinílicos como, por ejemplo, el poli (etileno) y el poli (estireno) (Fig. III.2).

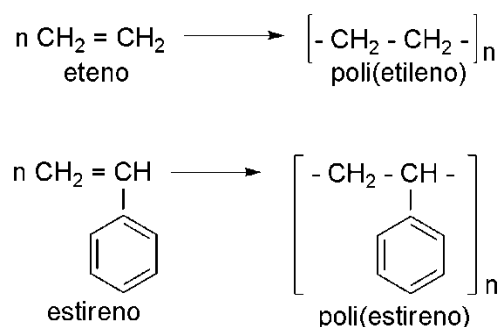


Fig. III.2. Reacciones de polimerización por adición. Formación de poli(etileno) y poli(estireno)

Sin embargo, el hecho de que determinados monómeros, generalmente de estructura cíclica, no produzcan moléculas de bajo peso molecular en su proceso de polimerización, pero sus características cinéticas tengan más relación con las reacciones de policondensación que con las de poliadición, hace más oportuno que se opte por un criterio de clasificación basado en el comportamiento cinético de las reacciones. Esta clasificación es: polimerización por etapas y polimerización en cadena.

En los siguientes apartados se revisan estos dos tipos de reacciones y, además, se describen los procesos de copolimerización, considerados estos últimos como reacciones de polimerización llevadas a cabo en presencia de dos o más monómeros diferentes. También se hace referencia a los procesos de síntesis de algunos polímeros de interés en el campo del Patrimonio Cultural.

III.2.1 POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS

En este tipo de reacción todos los monómeros participan, estadísticamente, en la formación de cadenas poliméricas desde el inicio del proceso. El crecimiento de éstas se produce "paso a paso" y, según transcurre el tiempo de reacción, su tamaño va aumentando y la concentración del monómero de partida disminuye cayendo prácticamente a cero.

En este caso, una vez que ha tenido lugar la primera reacción, el compuesto formado puede reaccionar con otro dímero o con un trímero o con un tetrámero. Es decir, en este tipo de polimerización, las cadenas que se van formando pueden reaccionar entre sí y este comportamiento es aplicable tanto a las de pequeño tamaño (dímeros, trímeros, tetrámeros) como a las de mayor tamaño (oligómeros) (Fig. III.3). Además en muchos de estos procesos se generan subproductos de bajo peso molecular, aunque no siempre es así.¹.

¹ La síntesis de poliuretano a partir de un poliisocianato y un polialcohol se produce sin la eliminación de productos de bajo peso molecular. Otro tanto ocurre en el caso de la síntesis del Nylon 6 partiendo de caprolactama.

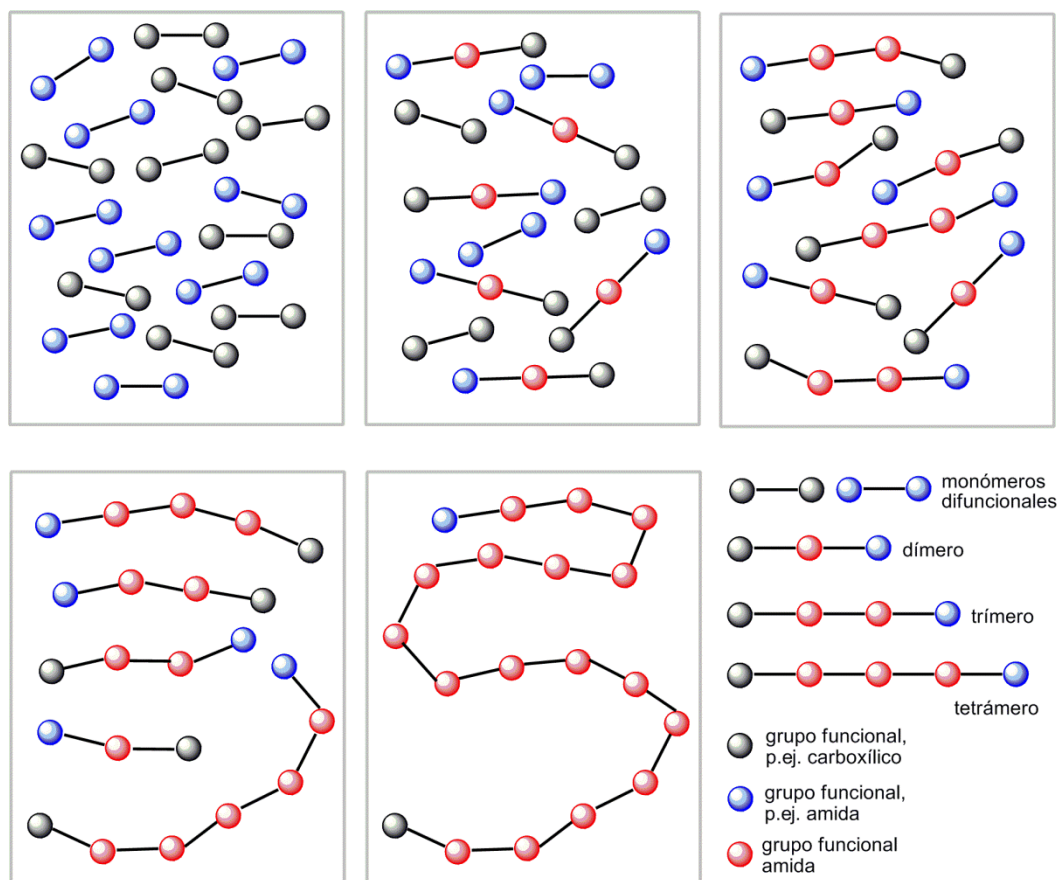


Fig. III.3. Representación idealizada del proceso de polimerización por etapas o "paso a paso". Formación de dímeros, trímeros, tetrameros y polímeros

Las reacciones más representativas de la polimerización por etapas son aquellas en las que tienen lugar procesos de condensación entre dos grupos funcionales distintos, para dar lugar a otro nuevo con eliminación de una molécula de bajo peso molecular.

Entre los polímeros más importantes que se obtienen mediante este tipo de polimerización se encuentran: los poliésteres termoplásticos, las poliamidas, los poliuretanos (PUR) y los policarbonatos (PC). En todos los casos, la obtención de polímeros de alto peso molecular exige, como requerimiento adicional, que los monómeros reactivos tengan en su molécula dos o más grupos funcionales, iguales o distintos.

Poliésteres termoplásticos

Los poliésteres se pueden sintetizar a través de distintas reacciones, entre las que destacan las reacciones de esterificación, bien sea entre moléculas de un diácido y un dialcohol, entre moléculas de un hidroxiaácido, o entre moléculas de un dicloruro de acilo y un dialcohol. A éstas hay que añadir las reacciones de transesterificación entre moléculas de un dialcohol y un diéster, y las reacciones de polimerización de lactonas (poliésteres cíclicos) [KATIME, 1994:166-167]. En la figura III.4 se muestran estas reacciones.

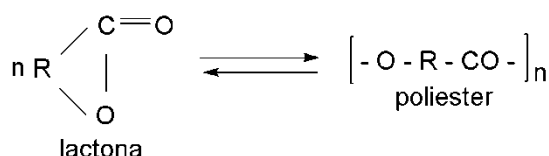
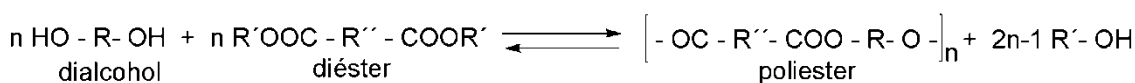
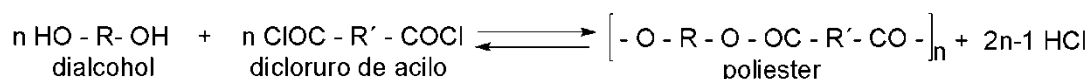
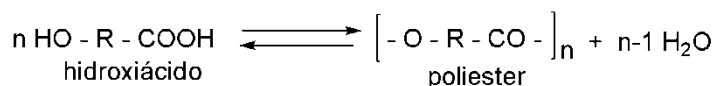
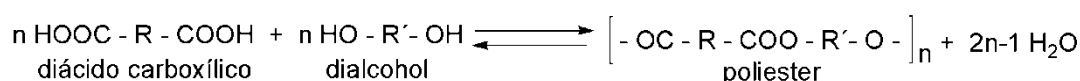


Fig. III.4. Distintas reacciones de síntesis de poliésteres termoplásticos

Mediante la reacción de esterificación se puede generar un poliéster lineal siempre y cuando el ácido y el alcohol sean bifuncionales. En una primera etapa, estos monómeros reaccionan dando lugar a una nueva entidad, un éster bifuncional (molécula con un grupo éster en el medio y un grupo ácido y uno alcohol en los extremos) que, en sucesivas etapas, puede seguir reaccionando con otros grupos alcohol y ácido, respectivamente; de esta manera se van generando nuevos grupos éster en cadenas progresivamente más largas. En el transcurso de la reacción los grupos alcohol y ácido van desapareciendo del medio y, al mismo tiempo, se van formando largas cadenas que contienen grupos éster a lo largo de las mismas. En la

figura III.5 se muestra un esquema simplificado de la reacción de síntesis del poli(etilenterftalato) partiendo del ácido tereftálico y el etilenglicol.

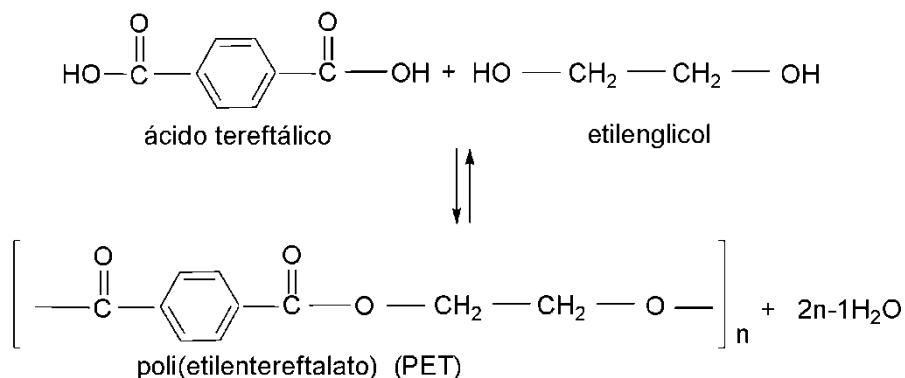


Fig. III.5. Obtención del poli(etilenterftalato) mediante reacción de esterificación entre el ácido ftálico y el etilenglicol

Para favorecer el desplazamiento del equilibrio en el sentido de la formación del poliéster es necesaria la utilización de catalizadores ácidos y la eliminación del subproducto formado (agua). Por esta razón, aunque este sistema de obtención tiene interés a escala de laboratorio, a nivel industrial, la reacción de formación del poli(etilenterftalato) tiene lugar a partir del éster dimetílico del ácido tereftálico y el etilenglicol, tratándose por tanto de una reacción de transesterificación (Fig. III.6). En este caso, el metanol formado como subproducto se evapora en la condiciones de reacción (270°C), lo que favorece el desplazamiento del equilibrio en el sentido de la formación del polímero.

Si uno o los dos monómeros tiene funcionalidad superior a dos se obtendrán cadenas con estructuras no lineales debido a la presencia de ramificaciones. Asimismo, con combinaciones adecuadas de los monómeros de partida, las cadenas pueden unirse entre sí dando lugar a estructuras reticuladas, que pueden llegar a separarse en agregados insolubles.

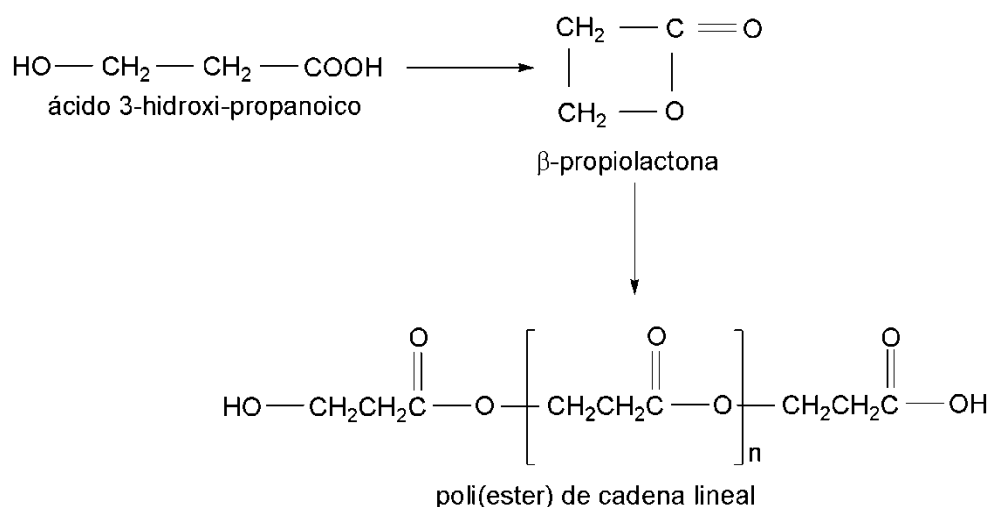


Fig. III.7. Formación de lactonas (β -propiolactona) a partir de hidroxiaácidos (ácido 3-hidroxi-propanoico) y obtención de poliéster de cadena lineal

Poliamidas (Nylon)

El equilibrio de la reacción de policondensación asociada a la formación de poliamidas está más desplazado hacia el sentido de la polimerización que en el caso de los poliésteres, por tanto, la eliminación del agua formada en el proceso es menos determinante para lograr el éxito del proceso.

Una de las reacciones de polimerización que da lugar a poliamidas es la unión de una diamina con un diácido, los grupos reactivos se encuentran presentes en cada uno de los monómeros de partida. Con esta reacción se obtiene el Nylon 6,6, la terminología 6,6 hace referencia al número de átomos del carbono de la diamina y del diácido, por este orden (Fig. III.8).

Para la síntesis del Nylon 6,6 no es necesario un catalizador, ya que los ácidos catalizan la reacción y uno de los monómeros de partida es un ácido.

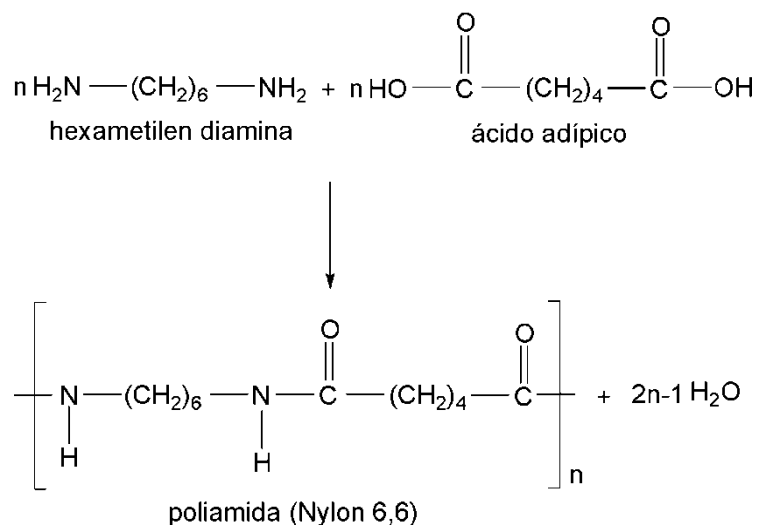


Fig. III.8. Formación de poliamida (Nylon 6,6) a partir de hexametilen diamina y ácido adípico

Otra reacción de formación de poliamidas es a partir de un solo tipo de monómero (un aminoácido), donde los grupos reactivos se encuentran en la misma molécula; en este caso, la numeración que acompaña al término de Nylon se corresponde con el número de carbonos del aminoácido, por ejemplo, el Nylon 6 (Fig. III.9). Este polímero, también se puede obtener a partir de la correspondiente amida cíclica del aminoácido (lactama) (Fig. III.10), si bien en este caso el proceso de polimerización es en cadena (polimerización por adición).²

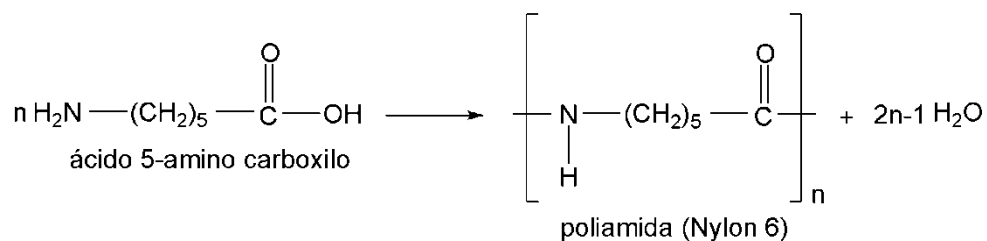


Fig. III.9. Formación de poliamida (Nylon 6) a partir de un aminoácido (ácido 5-amino carboxílico)

² El mecanismo es un proceso de polimerización iónica (catiónica o aniónica).

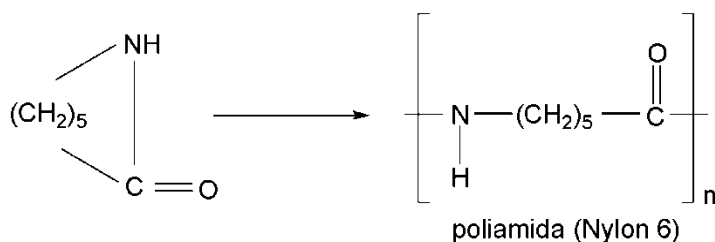


Fig. III.10. Formación de poliamida (Nylon 6) a partir de lactama (amida cíclica)

Poliuretanos

Bajo la denominación de poliuretanos (PUR) se incluye una amplia variedad de polímeros con diferentes composiciones, propiedades y prestaciones. Todos ellos tienen como característica común la presencia del grupo uretano [-NH-C(O)-], pero también pueden contener otros grupos funcionales como, por ejemplo, éter (C-O-C) o éster [-C(O)-O-]. Además a lo largo de su cadena se pueden ir intercalando estructuras alifáticas y aromáticas.

De manera muy simplificada se puede considerar que para su obtención se parte de dos monómeros diferentes di o trifuncionales. Uno de ellos aporta el grupo isocianato (O=C=N-R) y el otro el grupo alcohol (HO-R). Entre ambos grupos tiene lugar una reacción por etapas que da como resultado la formación del grupo uretano [-NH-C(O)-]. En el caso de compuestos monofuncionales la reacción representativa del proceso sería la siguiente (Fig. III.11).

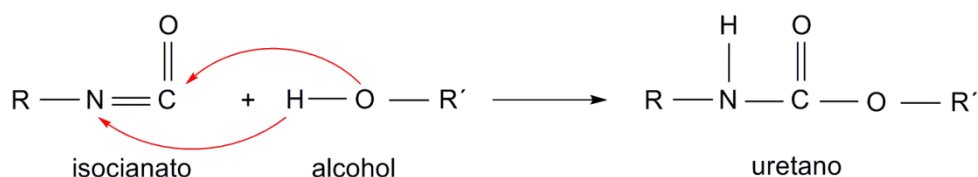


Fig. III.11. Formación del grupo uretano por reacción de adición entre un isocianato y un alcohol

Cuando se trata de monómeros di funcionales el producto sería un poliuretano de estructura lineal (Fig.III.12).

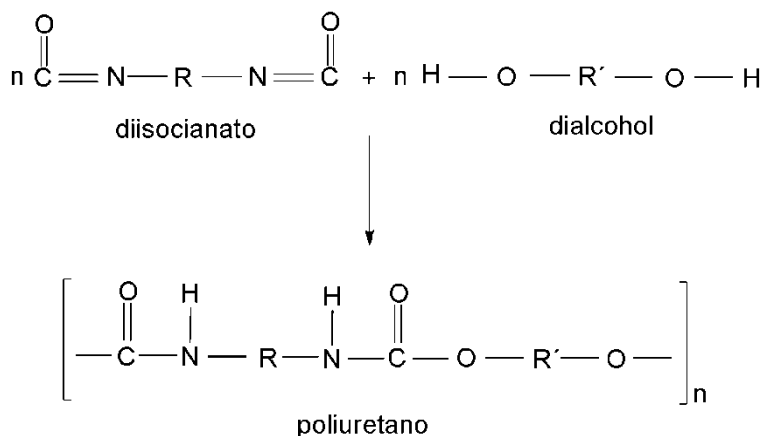


Fig. III.12. Reacción de obtención de un poliuretano de estructura lineal a partir de un diisocianato y un dialcohol

El grupo isocianato es fuertemente electrófilo por lo que puede ser atacado por grupos nucleófilos que contienen hidrógenos lábiles, tales como los presentes en los grupos alcohol (-OH), amina (-NH-) y en las moléculas de agua (H₂O). En la figura III.13 se muestran los resultados de estas reacciones. Esta peculiaridad es el punto de partida para la obtención de los diferentes tipos de poliuretanos. Hay que señalar que cuando la reacción se produce entre un diisocianato y una diamina el resultado sería una poliurea, sin embargo, estos productos también se comercializan bajo la denominación de poliuretano, puesto que de esta manera tienen mejor aceptación entre los consumidores. Asimismo, la eliminación de CO₂ asociada a la reacción del grupo isocianato con el agua, se aprovecha para la obtención de espumas de poliuretano.³

³ El proceso de espumado de este tipo de polímeros será descrito con más detalle en el apartado III.3.1

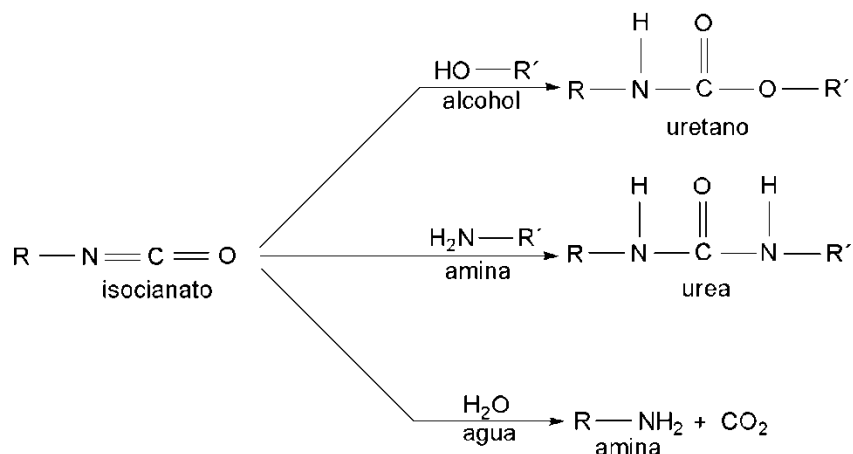
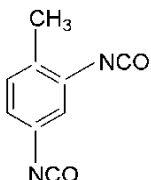
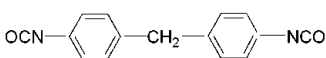
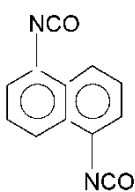


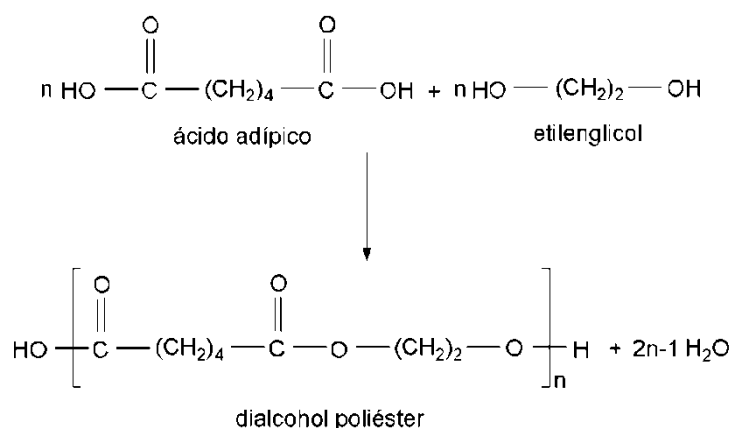
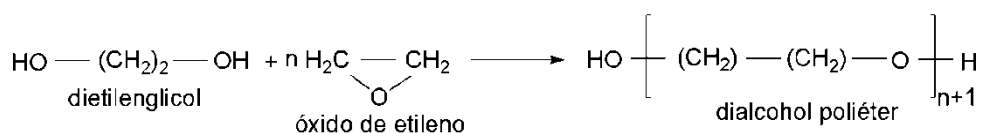
Fig. III.13. Reacciones en las que puede intervenir el grupo isocianato

Los monómeros de isocianato pueden ser alifáticos o aromáticos. Cada tipo de isocianato confiere propiedades especiales al polímero y da lugar a un producto con unos usos específicos (Tabla III.1) [HORIE, 1994: 165-169].

Respecto a los polialcoholes, también designados como macroglicoles, suelen ser de tipo poliéster o de tipo poliéter [VAN OOSTEN, 2011: 37-38]. Los primeros se obtienen por reacción de esterificación de un ácido difuncional, como el ácido adípico y un exceso de un glicol como el etilenglicol o el 1,4-butanodiol (Fig.III.14). A su vez, los polialcoholes de tipo poliéter se obtienen mediante reacción entre un compuesto tipo epoxídico, tal como el óxido de etileno o de propileno, y un polialcohol, como por ejemplo, dietilenglicol, propilenglicol, o el trimetilolpropano, en presencia de un catalizador básico (Fig.III.15). Algunos polialcoholes tipo poliéter son el polietilenglicol, el polipropilenglicol y el politetrametilen éter glicol (PTMEG).

Tabla III. 1. Algunos isocianatos utilizados en la síntesis de poliuretanos. Aplicaciones de los poliuretanos obtenidos

Fórmula	Nombre	Abreviatura	Usos
	2,4-diisocianato-tolueno (tolueno diisocianato)	TDI	Adhesivos, espumas
	Difenil metano-4,4' - diisocianato (metilendimetil diisocianato)	MDI	Adhesivos. espumas
	1,5-diisocianato-naftaleno	NDI	Cauchos (elastómeros)
$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$	1,6-hexametilen diisocianato (hexametilen 1,6 diisocianato)	HDI	Recubrimientos


Fig. III.14. Proceso de obtención de un polialcohol poliéster por esterificación del ácido adípico con etilenglicol

Fig. III.15. Proceso de obtención de un polialcohol poliéter por reacción de adición entre el dietilenglicol y el óxido de etileno

A nivel industrial, el proceso de obtención del poliuretano es bastante complejo, tanto en lo que respecta a la naturaleza y número de sustancias que intervienen en el proceso de formación del polímero, como en lo que se refiere al número de etapas por las que éste transcurre. Como consecuencia existe una amplia variedad de poliuretanos que, en una primera clasificación, se pueden catalogar como: termoplásticos, termoestables y elastómeros (cauchos). Asimismo, sus prestaciones son muy variadas pudiendo ser utilizados como adhesivos, pinturas, recubrimientos, cauchos, espumas flexibles y rígidas y fibras [BRYDSON, 1999: 778-788].

Normalmente el polímero final se obtiene a través de dos etapas. En la primera reaccionan el diisocianato y el polialcohol, dando lugar a un polímero de bajo peso molecular (prepolímero), que se presenta en forma de un líquido viscoso o un sólido de bajo punto de fusión (Fig. III.16).

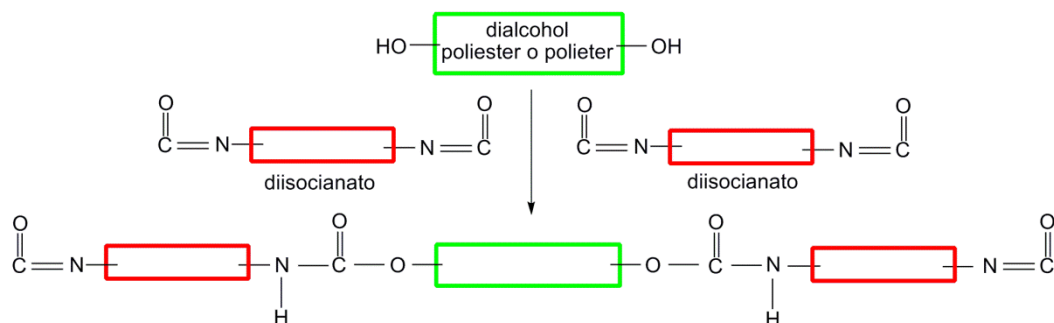


Fig. III.16. Proceso de obtención de poliuretanos. Etapa 1: Formación del prepólimero

En una segunda etapa, este prepólimero reacciona con un agente extendedor o de alargamiento de la cadena, que puede ser un polialcohol o una poliamina. Los extendedores más habituales son: etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y éter bis (2-hidroxietil) hidroquinona. El polímero final será de estructura lineal, ramificada o entrecruzada dependiendo de si el poliisocianato y/o el polialcohol son di o trifuncionales y de la proporción en que se encuentren.

El agente extendedor reacciona con los grupos isociano terminales de la cadena del prepólimero y el resultado final es un poliuretano de elevado tamaño molecular en el que existen segmentos que aportan rigidez (grupos uretano) y otros flexibilidad (cadenas alifáticas) (Fig. III.17). Los segmentos rígidos están muy

cohesionados a través de enlaces por puentes de hidrógeno, por lo que proporcionan tenacidad y son responsables de la resistencia del polímero a las temperaturas elevadas y a la acción de disolventes. Por el contrario, los segmentos flexibles están débilmente unidos mediante fuerzas de Van der Waals por lo que confieren elasticidad, flexibilidad y sensibilidad a la acción de la temperatura.

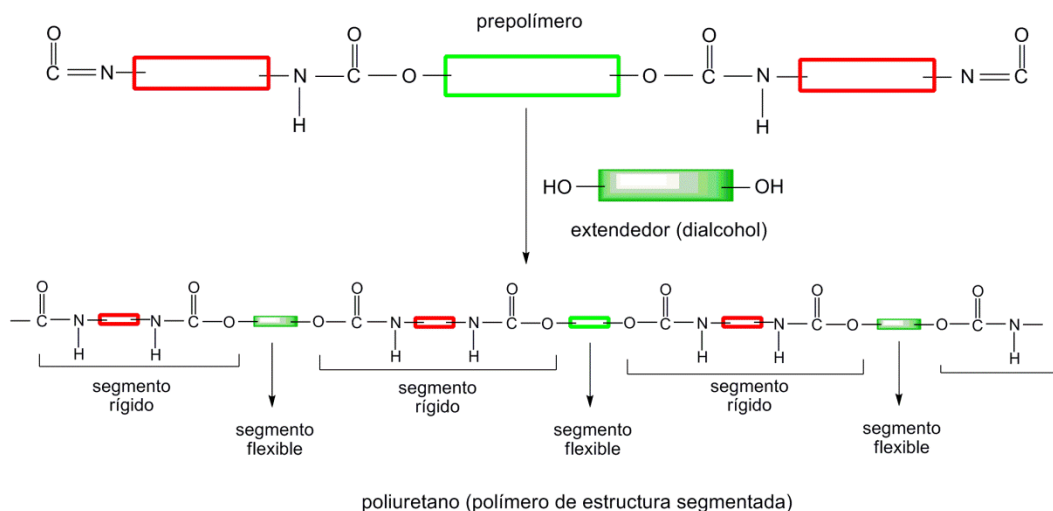


Fig. III.17. Proceso de obtención de poliuretanos. Etapa 2: Formación del polímero por reacción del prepolímero con el agente extendedor de la cadena. Estructura segmentada del polímero

Hay que señalar que una alternativa al proceso descrito es que los componentes (diisocianato, polialcohol (poliester/poliéter) y agente extendedor) se mezclen simultáneamente de manera que el proceso de formación de poliuretano tenga lugar en una sola etapa.

Además de los componentes mencionados, otro componente importante son los catalizadores que controlan el proceso de crecimiento de la cadena de poliuretano y los procesos de espumado. Otros aditivos son los agentes espumantes, retardantes a la llama, pigmentos, estabilizadores, tensoactivos, etc.

Policarbonatos

Se trata de un grupo de polímeros termoplásticos que tienen como característica común la presencia del grupo carbonatos $[-O-C(O)-O-]$, por lo que pueden ser considerados derivados del ácido carbónico $[HO-C(O)-OH]$. Sin embargo, puesto que este compuesto es inestable no es posible utilizarlo en la obtención de este polímero.

A nivel industrial, la síntesis del poli(carbonato) puede tener lugar, mediante reacciones de policondensación en estado fundido o policondensación interfacial.

La primera se basa en la reacción del bisfenol A con carbonato de difenilo ("transesterificación"), en atmósfera de gas inerte (nitrógeno), al vacío y a temperaturas entre 180 y 300°C. Mediante este proceso se obtiene un líquido de elevada viscosidad que solidifica al enfriar y se granula. El fenol desprendido en la transesterificación se elimina con presión a vacío. El peso molecular del poli(carbonato) así obtenido no puede ser superior a 30.000, debido a la elevada viscosidad de la masa reaccionante. De manera simplificada la reacción que se produce se muestra en la figura III.18

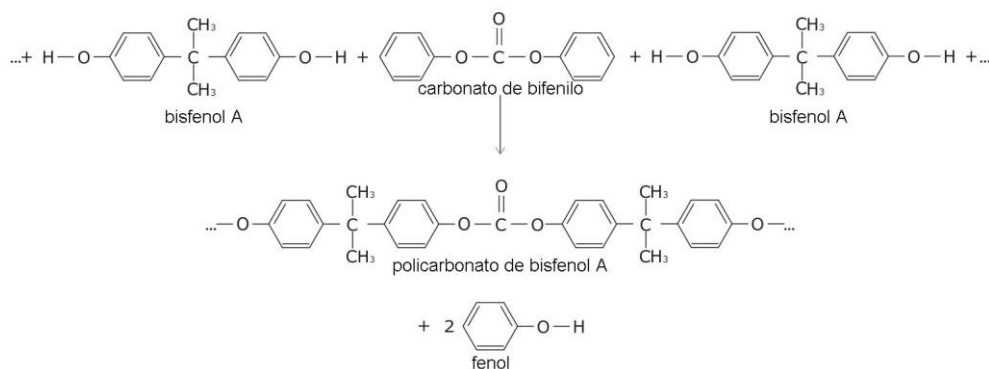


Fig. III.18. Síntesis de poli(carbonato) a partir de bisfenol A y carbonato de bifenilo

En el caso de la policondensación interfacial, el bisfenol A se hace reaccionar con fosgeno. Como etapa previa, el bisfenol A se trata con una disolución acuosa de hidróxido de sodio para dar la sal disódica del bisfenol A, ya que ésta reacciona más fácilmente con el fosgeno. Después se añade un disolvente orgánico insoluble en agua,

tal como un disolvente clorado (p. ej. cloruro de metileno). A su vez, el fosgeno se introduce por borboteo y la reacción entre éste y la sal disódica del bisfenol A tiene lugar en la interfase de la mezcla a temperatura ambiente. El poli(carbonato) formado se disuelve en el disolvente orgánico, separándose por tanto de la fase acuosa. Los policarbonatos obtenidos mediante este proceso pueden alcanzar pesos moleculares próximos a 200.000, considerablemente mayor que los policarbonatos obtenidos por policondensación en estado fundido (30.000), lo que hace que los policarbonatos sintetizados con fosgeno tengan mejores propiedades mecánicas. Las reacciones implicadas en este proceso se representan en la figura III.19.

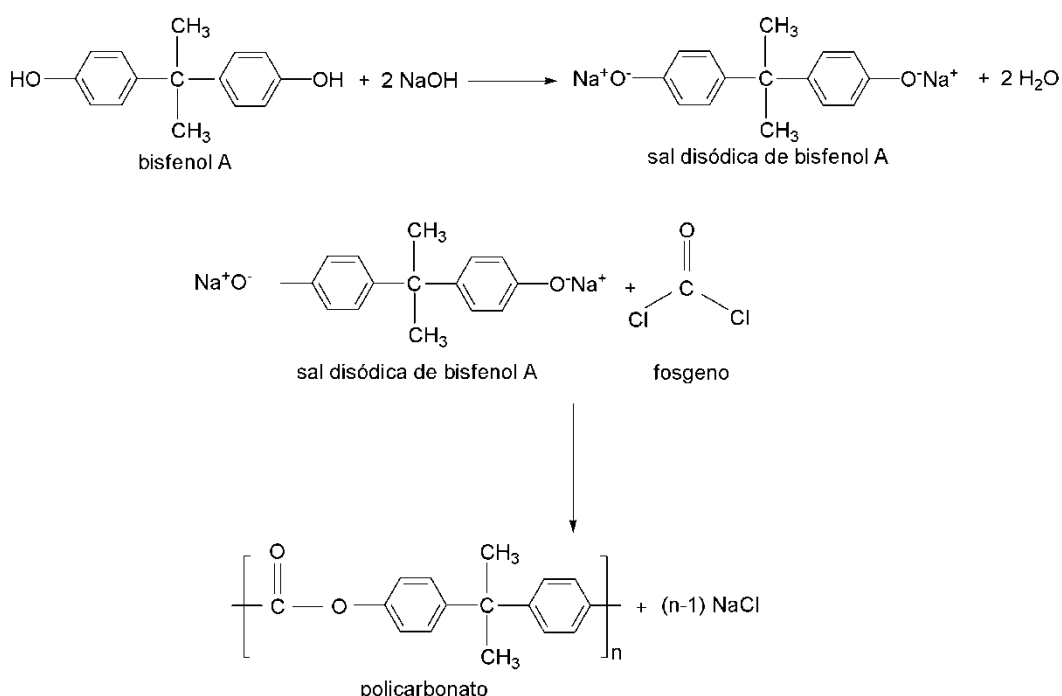


Fig. III.19. Síntesis de poli(carbonato) a partir de bisfenol A y fosgeno. Etapas del proceso

III.2.2 POLIMERIZACIÓN EN CADENA.

Se trata de reacciones en las que se generan continuamente pequeñas concentraciones de centros activos (radicales libres, cationes o aniones) que rápidamente se adicionan unos a otros, como unidades monoméricas, hasta formar una cadena completa en pocos instantes. Transcurrido un cierto tiempo de

polimerización, el medio de reacción, además de las cadenas polimerizadas, contiene una concentración significativa de monómeros que no se han adicionado a los centros activos generados (Fig. III.20).

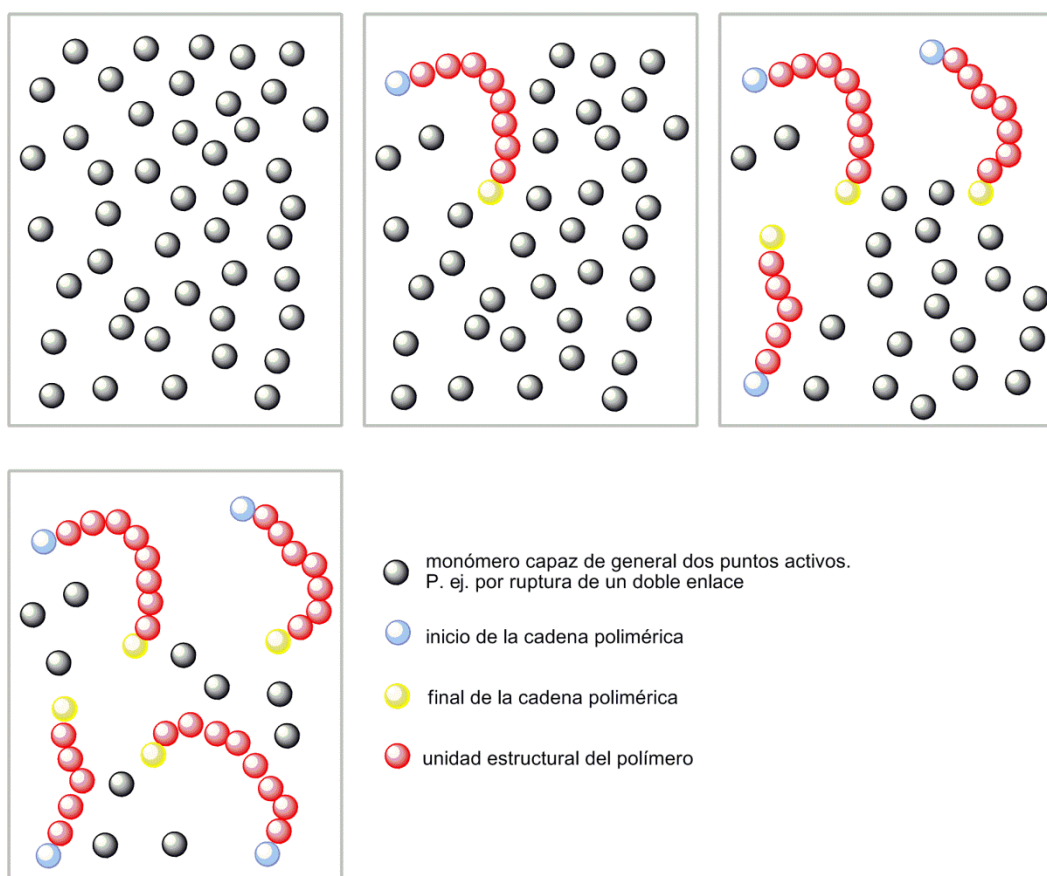


Fig. III.20. Representación idealizada del proceso de polimerización en cadena

Por tanto, con el tiempo disminuye la concentración del monómero y crece la concentración de las cadenas polimerizadas, pero no el tamaño medio de las mismas.⁴

Generalmente la polimerización en cadena es el resultado de la apertura de dobles enlaces, generando así los centros activos necesarios para el transcurso de la

⁴ Recuérdese que en la polimerización por etapas con el tiempo crecía el tamaño de las cadenas poliméricas formadas.

reacción.⁵ El mecanismo asociado a este proceso de ruptura estará condicionado por la estructura del monómero, las condiciones de reacción y el tipo de iniciador presente en el medio de reacción.

Los monómeros más susceptibles de experimentar este tipo de polimerización son los compuestos vinílicos $[\text{CH}_2=\text{CHY}]$, entre los que se encuentran el eteno $[\text{CH}_2=\text{CH}_2]$, propeno $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_3]$, cloruro de vinilo $[\text{CH}_2=\text{CHCl}]$, estireno $[\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5]$ y acetato de vinilo $[\text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_3]$. También son importantes los ésteres derivados del ácido acrílico $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OR}]$ y ácido metacrílico $[\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{C}(\text{O})\text{OR}_2]$.

El iniciador es una sustancia encargada de activar la densidad electrónica del monómero y romper el doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) de manera homolítica o heterolítica. En la ruptura homolítica se generan radicales libres que actúan como centros activos precursores de la reacción de polimerización en cadena. Cuando se da este mecanismo, la reacción se conoce también como polimerización radicalica. A su vez, en la ruptura heterolítica se generan especies aniónicas o catiónicas, que condicionarán el desarrollo de la cadena polimérica. En este caso, la reacción también se designa como polimerización iónica. En la Tabla III.2 se recogen los tipos de polimerización que pueden experimentar algunos monómeros.

Tabla III.2. Tipos de polimerización en cadena de algunos monómeros

Monómero	Radicalica	Aniónica	Catiónica
Etileno	+	+	+
Propileno	-	+	+
Isobutileno	-	-	+
Estireno y derivados	+	+	+
Tetrafluoroetileno	+	-	-
Acrilatos, Metacrilatos	+	+	-
Acido acrílico y metacrílico	+	-	-
Acetato de vinilo	+	-	-
Cloruro de vinilo	+	+	-

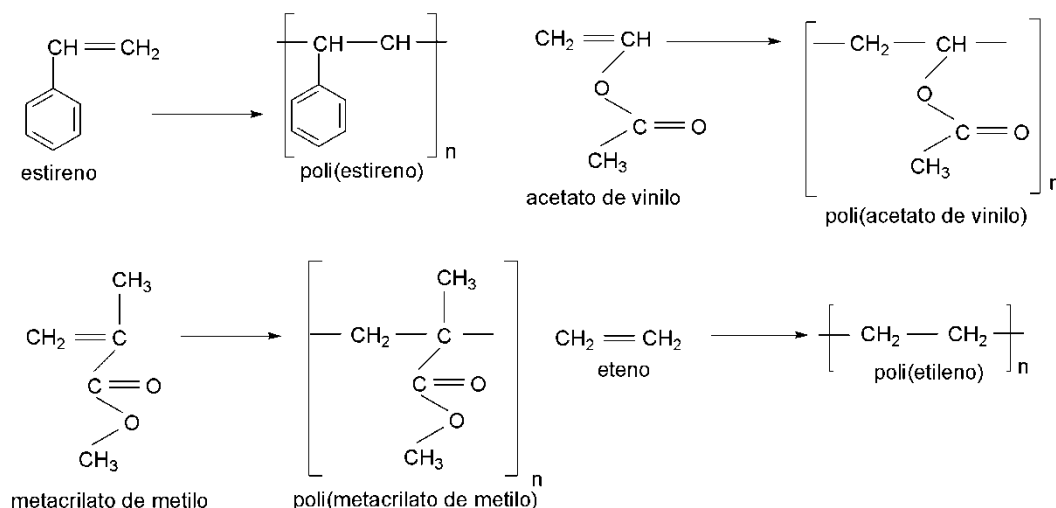
⁵ Esta polimerización también se puede dar por apertura de un ciclo. Por ejemplo, este es el caso de heterociclos, tales como las caprolactamas y caprolactonas.

Tabla III.2. (Continuación). Tipos de polimerización en cadena de algunos monómeros

Monómero	Radicállica	Aniónica	Catiónica
Acrilamida	+	+	+
Óxido de etileno	-	+	+
ϵ -caprolactama	-	+	+
ϵ -caprolactona	-	+	+

Polimerización radical

Como consecuencia de la sustitución de uno o más átomos de H del eteno [$\text{CH}_2=\text{CH}_2$], por grupos más electronegativos que el C, el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ se polariza. Según esto, los compuestos vinílicos experimentarían fácilmente procesos de polimerización iónica. Sin embargo, la realidad es que el proceso de polimerización es preferentemente de tipo radicalico, exceptuando en el caso de los éteres vinílicos [BEYER Y WALTER, 1987: 88-91]. Así pues, polímeros como el poli(estireno), el poli(metacrilato de metilo), el poli(acetato de vinilo) y el poli(etileno) se obtienen mediante un proceso de polimerización por radicales libres. La figura III.21 muestra el resultado de la etapa de terminación de los polímeros vinílicos mencionados

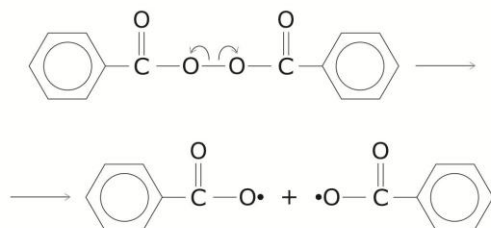

Fig. III.21. Monómeros que experimentan un proceso de polimerización radicalica y polímeros formados

La polimerización radicalica es el proceso de polimerización en cadena más importante y casi todos los compuestos que contengan un doble enlace pueden ser polimerizados mediante este mecanismo. Las condiciones que se deben dar tienen relación con las características termodinámicas del proceso, es decir, debe ser espontáneo y darse a temperaturas relativamente bajas (entre temperatura ambiente y 100°C). Otro factor importante es su cinética, que debe ser tal que permita su desarrollo dentro de parámetros rentables.

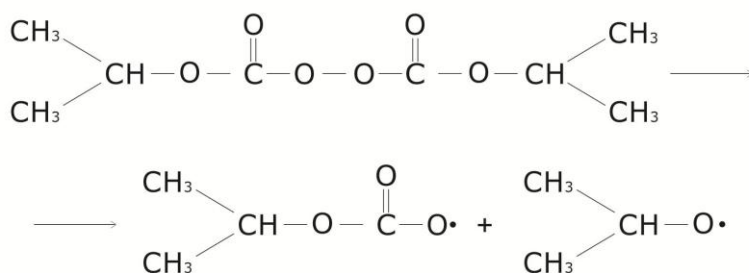
La polimerización radicalica se produce siguiendo las etapas, típicamente asociadas a los procesos de reacción en cadena, es decir: iniciación, propagación y terminación.

En la etapa de iniciación se necesita la acción de una molécula capaz de generar radicales por ruptura homolítica de algún enlace, bien sea por la acción de la luz o del calor. Algunos compuestos típicos que actúan como iniciadores son los peróxidos, hidroperóxidos, azocompuestos, sistemas redox. Este tipo de compuestos se conocen como iniciadores (Fig. III. 22). La mayor parte de los radicales resultantes se adicionan a las moléculas de monómero. Hay que señalar que algunos monómeros pueden autoiniciar la polimerización simplemente mediante la aplicación de energía térmica, este es el caso del estireno.

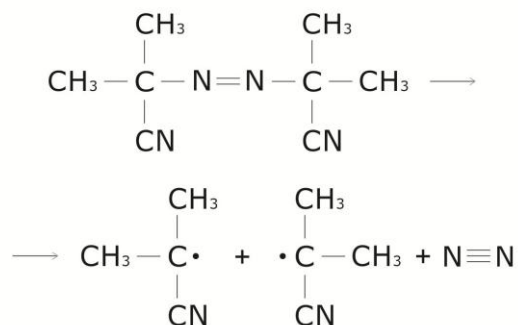
Peróxido: peróxido de benzoilo



Hidroperóxidos: Hidroperóxido de terbutilo



Azocompuestos: Azobis (Isobutironitrilo)



Reacción de oxidación-reducción



Fig. III.22. Distintos tipos de compuestos que actúan como iniciadores en procesos de polimerización radicalica

Durante la etapa de propagación tiene lugar la adición sucesiva de monómero a la cadena en crecimiento, siendo ésta la verdadera etapa de formación del polímero. La mayoría de los procesos de propagación que afectan a los monómeros vinílicos

implican uniones cabeza-cola, aunque en algunos polímeros compiten también uniones cabeza-cabeza⁶ (Fig. III.23). En el caso de los dienos, estos polimerizan dejando un doble enlace intermedio, dando lugar a isómeros *cis* y *trans*, aunque en general, las reacciones de polimerización radical son poco estereoselectivas, generándose polímeros atácticos.

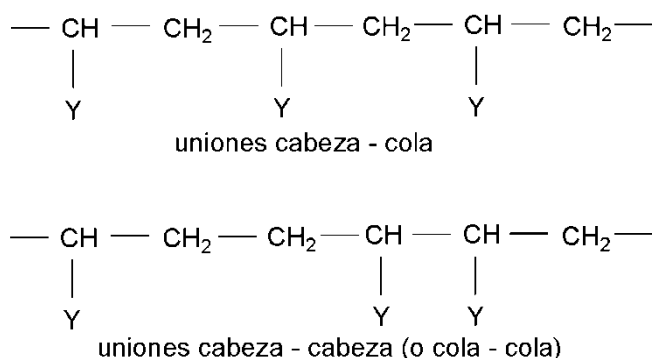


Fig. III. 23. Esquema de las uniones cabeza-cola y cabeza-cabeza (o cola-cola) de los monómeros vinílicos

En la etapa de terminación los radicales terminan con su actividad, acabando así el crecimiento de las cadenas. Las reacciones implicadas en esta etapa pueden ser de terminación o de transferencia de cadena.

En las reacciones de terminación, dos radicales en crecimiento reaccionan entre sí. Este proceso puede tener lugar de tal manera que se obtenga un único producto, resultado de la formación de un enlace covalente entre los dos radicales (reacción de combinación), o bien puede dar lugar a dos productos, uno de ellos saturado y el otro insaturado, que son consecuencia de la transferencia de un hidrógeno y la formación de un doble enlace terminal en una de las cadenas (reacción de desproporción o dismutación).

A su vez, las reacciones de transferencia de cadena se producen por la transferencia de un átomo o grupo de átomos a la cadena en crecimiento.⁷, dando lugar a polímeros ramificados. De esta manera, se acaba con la actividad radicalica y se limita el peso molecular. Estos átomos se conocen con el nombre de agentes de

⁶ En el caso de la formación del poli(fluoruro de vinilo) a partir del fluoruro de vinilo [CH₂=CHF], las uniones cabeza-cabeza pueden llegar a alcanzar el 13%.

⁷ El átomo que es más habitual que se transfiera es el de hidrógeno

transferencia, proceden de unas moléculas, que bien pueden haber sido añadidas intencionadamente como iniciadores de transferencia de cadena o bien pueden pertenecer al disolvente presente en el proceso o incluso a impurezas.

En la figura III.24 se describen de forma esquemática las etapas implicadas en una polimerización radicalica correspondiente al poli(etileno).

INICIACIÓN

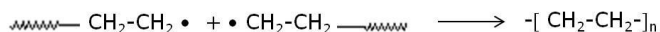


PROPAGACIÓN

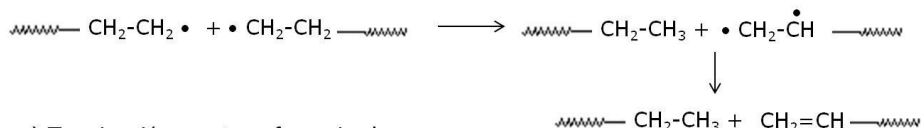


TERMINACIÓN

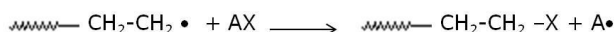
a) Terminación por combinación.



b) Terminación por desproporción.



c) Terminación por transferencia de cadena.



AX: agente de transferencia

Fig. III. 24. Esquema de las etapas del proceso de polimerización radicalica del poli(etileno)

Polimerización iónica

Este tipo de polimerización se basa en la ruptura heterolítica de los dobles enlaces de los monómeros. No todos los monómeros pueden participar en una polimerización iónica; solo lo harán aquellos que sean capaces de estabilizar la carga negativa o positiva que se genera en el transcurso del proceso (polimerización aniónica o catiónica). Los monómeros que pueden intervenir en una polimerización aniónica

presentan en su estructura grupos aceptores de electrones, mientras que los monómeros susceptibles de participar en una polimerización catiónica deben poseer grupos dadores de electrones. Por tanto, el proceso se ve favorecido cuando se trata de monómeros vinílicos $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}]$, en los que el sustituyente (Y) es un grupo aceptor de electrones ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, NO_2), o bien cuando se trata de compuestos en los que los electrones del doble enlace se mueven con facilidad, tal es el caso del estireno y sus derivados, y de los dienos. Asimismo, la reacción es más rápida en medios polares que ayudan a la disociación de los iniciadores y la consecuente formación de iones.

Las etapas por las que transcurre la polimerización iónica son similares a las que corresponden a la polimerización radicalica (iniciación, propagación y terminación). En este caso, los iniciadores son especies iónicas (aniones o cationes) que pueden atacar el doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) actuando como reactivos nucleófilos o electrófilos, respectivamente. Si el mecanismo de propagación es a través de un carbanión, la polimerización será aniónica y, si es a través de un ión carbonio, la polimerización será catiónica. En cualquier caso, es necesario que la especie iónica presente en el medio tenga un adecuado tiempo de vida medio que le permita continuar el proceso de propagación.

Los iniciadores aniónicos son especies químicas dadoras de electrones. Puede ser un anión fuertemente básico (A^-) capaz de transferir un par de electrones, tal es el caso de los procedentes de: amiduros, alcóxidos, hidróxidos metálicos, fosfinas o compuestos organometálicos como el butil litio. También son de interés los metales alcalinos que pueden transferir un electrón. En la figura III.25 se muestran ejemplos de la etapa de iniciación promovida por algunos de estos iniciadores.

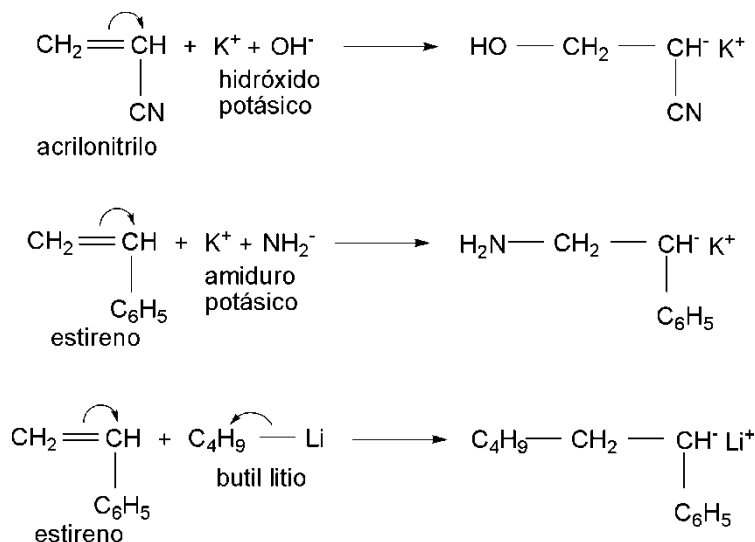


Fig. III. 25. Polimerización aniónica. Etapa de iniciación (ejemplos)

Durante la etapa de propagación, el carbanión formado en la iniciación reacciona de forma similar con otro monómero, formando otro carbanión. Este proceso continua lo que permite la incorporación de sucesivas moléculas de monómero (Fig. III.26). Sin embargo, no existe una etapa definida de terminación del proceso. Normalmente, éste termina cuando se agotan las moléculas de monómero. Las cadenas así formadas tendrán un extremo con carga negativa perfectamente estable; estos polímeros se conocen como polímeros vivos. No obstante, la presencia de sustancias dadoras de protones (agua, ácidos, alcoholes) neutralizan la carga negativa y finalizan el proceso.

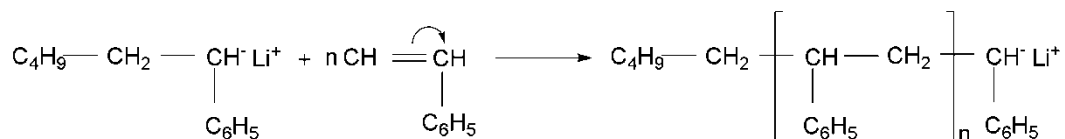


Fig. III. 26. Polimerización aniónica del poli(estireno). Etapa de propagación

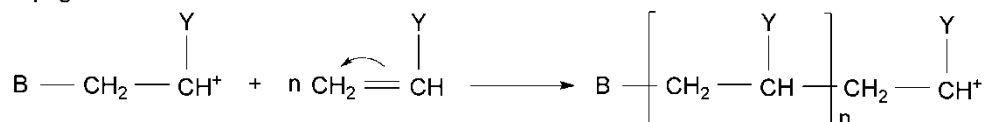
Ciertos heterociclos saturados de interés pueden experimentar un proceso de polimerización aniónica. Tal es el caso del óxido de etileno y de la caprolactama [SEYMOR, CARRAHER, 1998: 303]

El mecanismo asociado a la polimerización catiónica es similar al descrito para la aniónica, si bien, en este caso la especie química responsable de la iniciación del proceso es un catión (B^+), tal como el protón procedente de un ácido, los ácidos de Lewis y los iones carbonio. El resultado es un ión carbonio que, en el transcurso de la etapa de propagación, reacciona con una segunda molécula de monómero. Este proceso ocurre de forma sucesiva hasta la formación del polímero. Las reacciones implicadas en la etapa de terminación pueden ser por pérdida de un protón (H^+), mediante un proceso monomolecular, o por reacción de su contraíon con una especie química aceptora de protones, siendo en este caso un proceso bimolecular. En ambos casos, el resultado es la formación de un doble enlace ($C=C$) en un extremo de la cadena polimérica (Fig. III.27). Otras posible reacciones implicadas en la etapa de terminación, se basan en la captura de un anión, a través de un mecanismo monomolecular en el que el contraíon se une covalentemente al ión carbonio, o bimolecular, por reacción con una especie química que aporta los aniones [KATIME, 1994: 154].

Iniciación



Propagación



Terminación

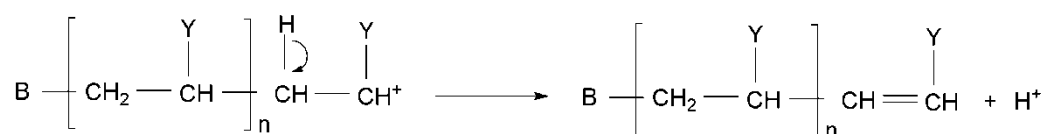


Fig. III. 27. Polimerización catiónica. Etapas

Polimerización viva y controlada

Tal y como se ha dicho, la polimerización por radicales libres involucra tres etapas principales, que son iniciación, propagación y terminación. En estas reacciones se considera un sistema compuesto por un monómero e iniciador, en el que al aplicar un estímulo térmico, químico o cualquier otro tipo de energía, el iniciador se fragmenta y genera radicales libres. La adición del radical a la primera molécula de monómero forma el radical primario, para completar la etapa de iniciación, en la propagación se adicionan en cadena cientos de moléculas de monómero y, finalmente, cuando las cadenas han adquirido un tamaño considerable, puede sobrevenir la combinación de dos radicales en crecimiento, formando lo que se conoce como "polímero muerto". Esta terminación de cadenas en la polimerización radicalica es irreversible produciéndose por tres mecanismos diferentes (combinación, desproporción y transferencia de cadena)

Si esta reacción de terminación irreversible se retardara o se eliminara completamente, sería posible conservar la reactividad de las cadenas y se tendría lo que se conoce como polimerización viva.

Que la etapa de terminación sea reversible es debido a que los centros propagantes radicalicos están protegidos y que la reacción se controla por la temperatura de reacción y se produce a mayor velocidad que la reacción de terminación irreversible. Una polimerización viva, se considera controlada cuando el iniciador se consume de manera eficaz y se transforma en cadenas en crecimiento, en el menor tiempo posible, garantizando así que el monómero se distribuya equitativamente en todos los sitios activos y que las reacciones laterales sean mínimas, por esto el polímero aislado de polimerización viva suele ser monodisperso (dispersidad de pesos moleculares baja) [SHRIVER ET AL, 1998: 775-778].

En una polimerización viva controlada debe existir un equilibrio entre una especie latente y una especie activa lo que permite un crecimiento lento y simultáneo de las cadenas, asegurando una mínima terminación, dada la baja concentración de cadenas activas. En la figura III. 28 se representa polímero con radical estable al final de la cadena, que puede reaccionar con un radical polimérico mediante un estímulo térmico, fotoquímico o químico y en presencia del monómero se propagará hasta que sea desactivado nuevamente en la cadena polimérica (especie latente)[JENKINS ET AL 2010].

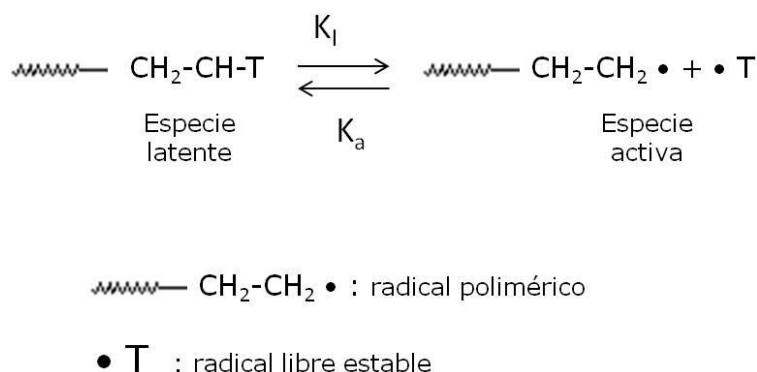


Fig. III. 28. Equilibrio entre especie latente y activa en una polimerización viva

III.2.3. POLIMERIZACIÓN ESTEREOSPECÍFICA

El proceso de polimerización basado en los trabajos de K. Ziegler y G. Natta, merece especial mención. Este tipo de polimerización conocida como estereoespecífica, de coordinación o de Ziegler-Natta, es heterogénea, puesto que para su desarrollo se emplean catalizadores en estado sólido, sobre cuya superficie tiene lugar el proceso de polimerización. El mecanismo mediante el que transcurre permite obtener polímeros de una elevada estereoregularidad y de configuración preferentemente isotáctica.

La singularidad de este proceso se fundamenta en la actuación del catalizador utilizado. Éste se prepara "in situ" por reacción de un halogenuro de un metal de transición (p. ej, tetracloruro de titanio), que es propiamente el catalizador, y un compuesto organometálico, tal como el trietilaluminio, que es el co-catalizador. El resultado de esta reacción es un complejo de coordinación, por ejemplo el etil tricloruro de titanio (Fig. III.29.). En este compuesto, el Ti tiene orbitales *d* vacíos que pueden solapar con los electrones de los orbitales *p* del doble enlace C=C presente en el monómero vinílico. A continuación, se produce una reacción de reordenación por la que los electrones *p* de este grupo, forman un verdadero enlace entre el átomo de C y el Ti y, a su vez, el grupo alquilo se traslada al otro carbono. De esta manera, queda nuevamente vacío un orbital *d* del Ti, al que se une otro monómero vinílico, mediante coordinación. Los pasos siguientes son similares a los descritos anteriormente (Fig. III.30). Hay que señalar que el acercamiento del monómero al catalizador, sólo puede

hacerse siguiendo una determinada orientación, lo que proporciona polímeros estereoregulares [AREIZAGA, et al., 2002: 56-58].



Fig. III. 29. Reacción de formación del complejo de coordinación que actúa como catalizador en la polimerización estereoespecífica

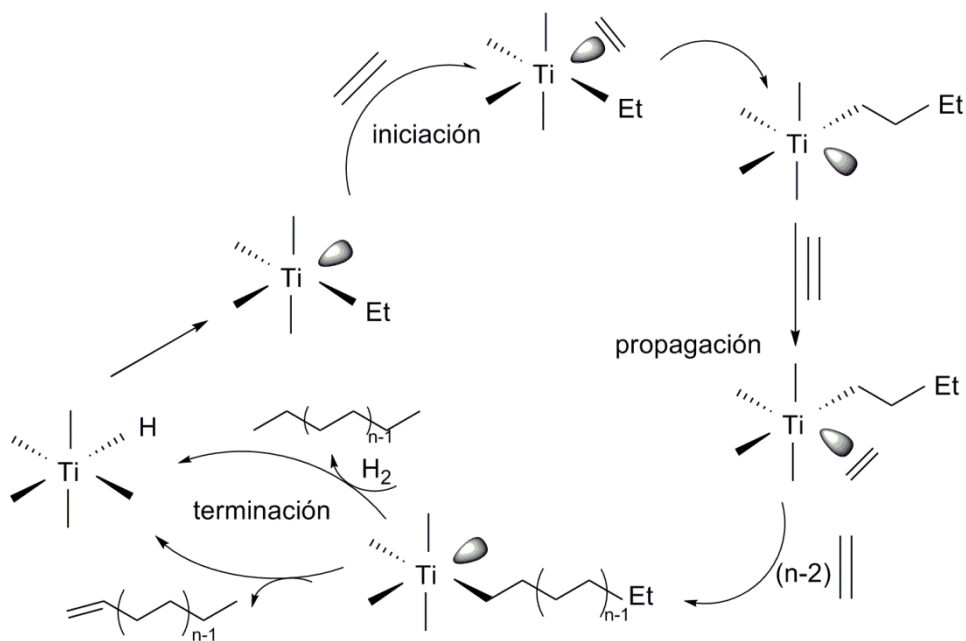


Fig. III. 30. Polimerización estereoespecífica. Representación esquemática de sus etapas

El desarrollo de este tipo de polimerización, supuso un hito en la síntesis de ciertos polímeros vinílicos, especialmente el poli(etileno) y el poli(propileno), puesto que dio lugar a la obtención de materiales de elevado grado de cristalinidad con una apreciable mejora de sus propiedades mecánicas y, consecuentemente, de sus prestaciones y utilidad práctica.

III.2.4 COPOLIMERIZACIÓN

Cuando una polimerización en cadena se lleva a cabo en presencia de dos o más monómeros el producto estará formado por la sucesión de diferentes unidades estructurales combinadas en formas muy diversas, dependiendo de la concentración de los monómeros y sus reactividades relativas. Cuando este proceso se lleva a cabo con dos monómeros distintos reciben el nombre de copolimerización, mientras que si se utilizan tres o más monómeros se habla de copolimerización multicomponente.

También es posible obtener copolímeros mediante reacciones de polimerización por condensación, tal es el caso de la obtención de copoliésteres a partir de la reacción entre un diol y dos diácidos distintos, pero estos son copolímeros menos introducidos comercialmente.

Las unidades estructurales se pueden colocar en orden distinto a lo largo de la cadena polimérica obteniéndose, por tanto, diferentes tipos de copolímeros. Así, si partimos de las unidades estructurales A y B se pueden obtener los siguientes copolímeros:

Copolímeros al azar: la secuencia es estadística y las unidades están distribuidas al azar. Es el caso más frecuente.

~A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A-A-B-A-B-B-B-A-A-B-A-A-B-A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B~

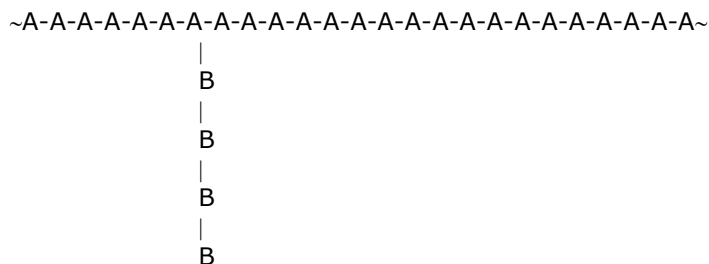
Copolímeros alternados: las unidades estructurales se suceden de forma regular. No existen casos de este tipo en la síntesis industrial.

~A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B~

Copolímeros de bloque: aparecen largas agrupaciones de cada tipo de unidades monoméricas a lo largo de la cadena.

~A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B~

Copolímeros de injerto: se injertan pequeñas agrupaciones de un tipo de monómero a la cadena principal constituida por el otro monómero.



Los copolímeros de bloque y de injerto requieren estrategias específicas para su producción. Para la obtención de copolímeros en bloque es necesaria la presencia de monómeros con relaciones de reactividad superior a 1. El principal método de obtención de copolímeros en bloque es la polimerización viva o controlada, se pueden obtener por vía secuencial o mediante polímeros funcionalizados en uno o ambos extremos.

Los copolímeros de injerto se pueden considerar un tipo de polímeros ramificados dónde la cadena principal está conectada a cadenas laterales con características constitucionales o configuracionales distintas a las de la cadena principal (en un polímero ramificado la cadena lateral tiene la misma constitución y configuración que la cadena principal). Hay distintos métodos de obtención de copolímeros de injerto: iniciación de nuevas cadenas a partir de grupos funcionales laterales, reacción de polímeros vivos o controlados con polímeros con grupos funcionales en la cadena o laterales y mediante el empleo de macromonómeros (polímeros con grupos funcionales extremos polimerizables).

Los copolímeros al azar o alternados se pueden obtener mediante polimerizaciones en cadena dónde la composición final dependerá de las diferentes reactividades de los monómeros y de sus proporciones en la mezcla. La copolimerización permite estudiar las reactividades de los monómeros y, además, da lugar a nuevos tipos de polímeros que participan de las propiedades de los homopolímeros correspondientes. Por tanto teniendo un adecuado control del proceso se puede llegar a sintetizar copolímeros con propiedades idóneas para la aplicación concreta en la que se desee utilizar.

III.3 PROCESADO Y ADITIVADO DE MATERIALES POLIMÉRICOS

A nivel industrial, el proceso de polimerización se puede llevar a cabo en masa, en suspensión, en disolución o en dispersión. El producto así obtenido puede ser utilizado directamente, por ejemplo, este es el caso de las dispersiones, pero lo más habitual es que sea posteriormente procesado o transformado con el fin de tener utilidad práctica.

Así pues el Procesado o Transformación de Polímeros supone la obtención de objetos con forma definida, tales como varillas, fibras, láminas, secciones extrusionadas, planchas u otras piezas moldeadas de diversas formas, normalmente, partiendo de materiales poliméricos como materia prima. Dentro del contexto de la Conservación y Restauración del Patrimonio, y más concretamente de la Conservación Preventiva, la mayor parte de los polímeros sintéticos de interés han sido previamente procesados para, de esta manera, poder ser utilizados en tareas de embalaje, exposición y almacenaje, como sistemas de sujeción, aislamiento o protección [HATCHFIELD, 2002: 159-164; ROTAECHE, 2007: 114-121; SAN ANDRÉS ET AL., 2009]. La forma de llevar a cabo este proceso va a variar según se trate de un polímero termoplástico o termoestable. [SEYMOUR Y CARRAHER, 1998: 47-48].

Aplicando la definición de polímero termoplástico, dentro del ámbito de la tecnología de transformación de polímeros, se puede decir que un polímero termoplástico será un polímero susceptible de ser fundido tras sobrepasar la más alta de sus transiciones térmicas (T_g o T_m , según se trate de un polímero amorfo o cristalino, respectivamente) y, posteriormente, enfriarse y solidificar sobre un molde o dispositivo adecuado que le de la forma deseada. Esta transformación no supone ningún cambio en la estructura del polímero y el objeto fabricado se puede fundir nuevamente y ser transformado en otro objeto distinto (el 90% de todos los materiales poliméricos producidos en el mundo son termoplásticos) [AREIZAGA, J. 2002: 349].

Por el contrario los polímeros termoestables (10% restante) no pueden ser fundidos y transformados de nuevo. Durante el procesado estos polímeros concursan en alguna reacción de reticulación y el producto acabado está constituido por cadenas diferentes a las originales, de manera que el material no vuelve a la composición de los polímeros originales. Es decir, la reacción de reticulación proporciona al objeto una estabilidad dimensional pero a su vez impide su reprocesado. [RUBIO Y MORAGUES, 1990: 62-63].

Las características finales de los materiales poliméricos son el resultado de un conjunto de factores, entre los que destacan, además, de su composición química, la distribución de tamaños moleculares, el grado de cristalinidad y la naturaleza y proporción de ciertas sustancias añadidas en el procesado del polímero. Este último está directamente relacionado con la utilización práctica de los distintos polímeros sintéticos, de manera que, un mismo polímero puede tener distintas aplicaciones en función del tipo de procesado.

En el caso de los polímeros termoplásticos se parte del polímero previamente obtenido en forma de perlas, gránulos, o granza (Fig. III.31), esta materia prima polimérica se funde y se transforma en el objeto útil. Sin embargo, cuando se trata de polímeros termoestables, este proceso se lleva a cabo a partir de prepolímeros, es decir, compuestos parcialmente polimerizados.

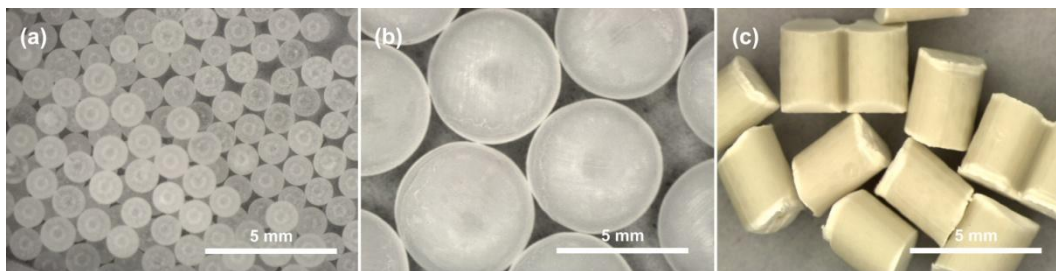


Fig. III.31. Polímeros obtenidos en forma de: a) gránulos (PS); b) perlas (PE) y c) granza (PP)

III.3.1. ADITIVADO DE POLÍMEROS. TIPOS Y FUNCIONES

La mayor parte de los polímeros se mezclan con otras sustancias con el fin de mejorar sus propiedades, ampliar sus prestaciones o, simplemente, facilitar su procesado. Por tanto, en estos casos, los productos obtenidos son formulaciones complejas constituidas por el material polimérico íntimamente mezclado con diferentes tipos de sustancias.

La forma de llevar a cabo este proceso depende del estado físico del polímero (perlas, gránulos, granza) o del prepolímero (líquido viscoso o semisólido), así como del grado de dispersión que se desee obtener entre los componentes de la mezcla. Según esto se tienen dos tipos de mezclado: extensivo o distributivo ("bending") e intensivo o dispersivo ("compounding").

El extensivo o "bending" se logra mezclando los componentes de la formulación mediante agitación. De esta manera se obtiene una mezcla que, en principio, podría separarse al cesar la agitación. El equipo requerido es simple; consta de un mezclador, en el que todos los ingredientes se añaden a la vez, y que está provisto de espas o palas que giran a una velocidad moderada, no siendo necesaria la aplicación de calor (Fig. III.32). El mezclado extensivo se emplea en formulaciones de materiales termoestables y para mezclar pigmentos y cargas en materiales termoplásticos.

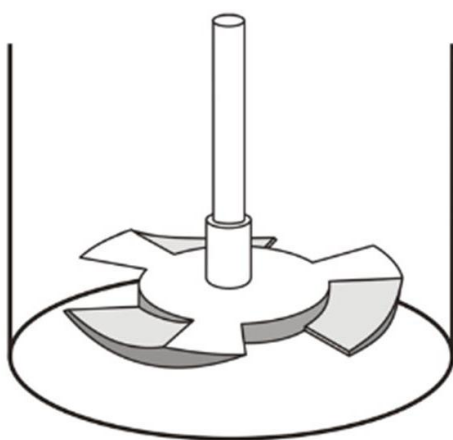


Fig. III.32. Ejemplo de mezclador extensivo o distributivo ("bending")

El mezclado intensivo o "compounding" implica una dispersión de los diferentes componentes de la mezcla y, por lo general, lleva asociado un cambio de estado físico del polímero, que debe estar en estado fundido. Por esta razón, se deben aplicar altas temperaturas durante el proceso. La mezcla debe ser granulada o troceada antes de iniciar su transformado. Los equipos para realizar este tipo de mezclado son mucho más complejos que los necesarios para el extensivo. El mezclado intensivo se utiliza cuando se requiere una distribución uniforme de los diferentes aditivos de la formulación [DELCROIX, 1985:11-40]. En la figura III.33 se muestra un mezclador intensivo tipo Banbury.

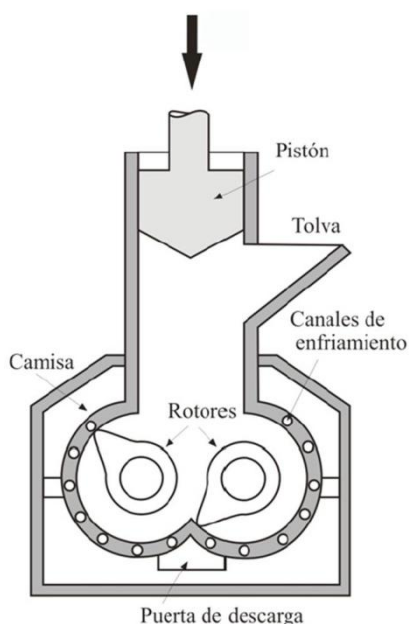


Fig. III.33. Mezclador intensivo ("compounding"), tipo Banbury.

Respecto a las sustancias añadidas a la materia prima polimérica, éstas se pueden clasificar en tres grandes grupos: aditivos, rellenos y cargas. [DELCROIX, 1985: 11-40; MURPHY, 2001:3; AREIZAGA ET AL., 2002:351-352; LOKENSGARD, 2009:125-128].

Aditivos

Como ya se ha indicado, antes de su procesado, la materia prima polimérica suele ser convenientemente aditivada. Con esta finalidad diferentes sustancias se mezclan con el polímero (perlas, gránulos, granza) o el prepolímero, siguiendo alguno de los métodos indicados anteriormente. Estos aditivos desempeñan diferentes funciones, que pueden estar relacionadas con: el proceso de polimerización (reticulantes), el desarrollo del procesado (plastificantes, espumantes, lubricantes, desmoldeantes, disolventes) y la modificación de las propiedades físicas y químicas del producto final (estabilizantes, antioxidantes, pigmentos, absorbentes UV).

En la Tabla III.3 se recoge una relación de estos aditivos clasificados según su naturaleza y función.

Tabla III.3. Aditivos de los polímeros sintéticos

Aditivo	Efectos	Naturaleza	Polímero
Plastificantes	Aumenta elasticidad y disminuye fragilidad	Ftalatos, fosfatos, adipatos, estearatos, glicoles	PVC , acetato y nitrato de celulosa
Estabilizantes	Disminuye envejecimiento por calor y rayos UV	Estearatos, sales de plomo y bario, calio y estaño	Polivinílicos
Antioxidantes	Evita la oxidación (UV, O ₂ , O ₃ , etc.)	Aminas aromáticas, derivados fenólicos	PE, PP, PS y cauchos
Pigmentos y Colorantes	Mejora el aspecto	Pigmentos minerales, óxidos metálicos, pigmentos orgánicos diazoicos, negro carbon, ftalocianina	Todos
Reticulantes	Reaccionan químicamente con el prepolímero y proporcionan una estructura tridimensional	Anhidridos ftálicos, poliamidas alifáticas, sales de circonio, derivados del estaño	PU, poliésteres, epoxídicas, siliconas
Espumantes	Aportan una estructura celular	Azodicarbonamidas, pentano, bicarbonato de sodio, diclorofluorometano	Espumas de PE, PS, PVC y PU
Anti-UV	Impiden y retardan la degradación fotoquímica	Benzofenonas, benzotriazoles, salicilatos orgánicos	PE, PP, PVC, PS, PU, poliésteres
Antiestáticos	Disipan la energía electrostática	Alquilfenoles, alquilsulfonatos, sales de amonio cuaternario, aminas y amidas	PS, PVC, PE, PP
Fungicidas	Mejoran la resistencia a los microorganismos	Ácidos orgánicos, derivados halogenados del fenol, derivados orgánicos del estaño	PVC
Ignifugantes	Retardan la combustión	Derivados bromados, fosfatos halogenados, trióxidos de antimonio	PS y PU, fenoplastos, poliésteres
Lubricantes	Dejan las superficies lisas y brillantes	Estearatos de butilo, ácidos palmítico y esteárico, oleaminas	PS, PVC, PE, PP
Desmoldeantes	Facilitan la separación del molde	Ceras, parafinas, estearatos, aerosoles siliconados y fluorados	Prácticamente todos

Dentro de esta amplia variedad hay que destacar los plastificantes, cuya presencia, en ciertos casos, es absolutamente imprescindible para facilitar el procesamiento del polímero y favorecer su uso final. Su principal función es rebajar la temperatura de transición vítrea. Un ejemplo del empleo de plastificantes es el dioctilftalato (DOP) acompañando al poli(cloruro) de vinilo (PVC) para obtener un polímero más flexible. Igualmente, el éxito de ciertos plásticos de uso tradicional ha estado directamente relacionado con estos aditivos; tal es el caso del nitrato y del acetato de celulosa. La industrialización de la producción de plásticos elaborados con estos polímeros de origen semi-sintético, fue posible gracias a su aditivado con plastificantes. Por ejemplo, en el caso del nitrato de celulosa fue muy utilizado el alcanfor, mientras que el dimetilftalato y el trifenil fosfato han sido identificados en objetos elaborados con acetato de celulosa [GARCÍA ET AL., 2010; De la Roja ET AL., 2013].

Sin embargo, desde el punto de vista del comportamiento del material a largo plazo, los plastificantes presentan el inconveniente de que pueden ser fácilmente exudados, con la consiguiente pérdida de elasticidad y contaminación de los objetos con los que se encuentran en contacto [GARCÍA Y SAN ANDRÉS, 2006; GARCÍA ET AL., 2007; DE LA ROJA ET AL., 2013].

Otro tipo especial de aditivo son los espumantes, cuya presencia va asociada a la obtención de los plásticos conocidos como celulares, espumados o expandidos. Esta denominación tiene su origen en que presentan numerosas cavidades (células), cuya distribución y tamaño tiene una cierta uniformidad. Estas células pueden ser abiertas (multicelulares), es decir están interconectadas, o bien cerradas o aisladas (unicelulares) (Fig. III. 34). Su presencia aporta unas características muy peculiares, entre las que hay que destacar una inferior densidad y un mayor carácter aislante del que corresponde al mismo plástico sin células [TITOW, 1998: 25].

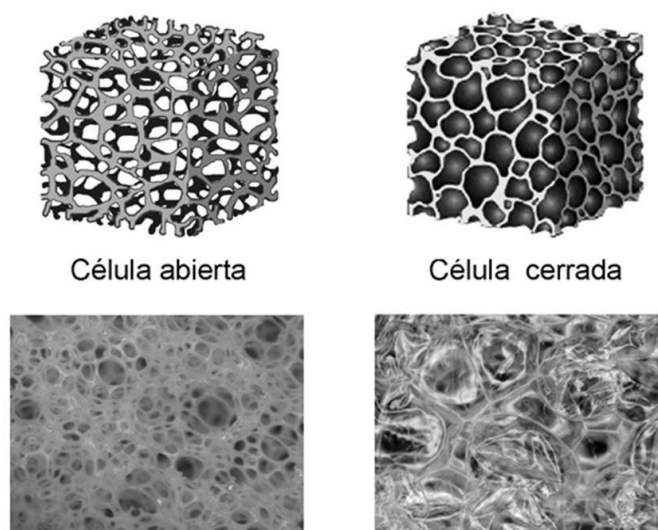


Fig. III.34. Materiales espumados o expandidos. Tipos de células

Algunos materiales espumados de interés son de poliuretano (PUR), poli(etileno) (PE), poli(estireno) (PS) y poli(cloruro de vinilo) (PVC). Tal y como se ha indicado en el apartado de síntesis de materiales poliméricos (apartado III.2), en el caso del PUR el proceso de espumado está asociado a las condiciones en que se desarrolla la reacción de polimerización, responsable de la formación del polímero.

Así, las espumas de PUR se forman por la acción del CO_2 que se genera en el propio proceso de polimerización, al reaccionar un polialcohol y un poliisocianato en presencia de humedad. Para producir este agente espumante, el poliisocianato se añade en exceso, de manera que parte de este componente reacciona con el agua y forma un ácido carbámico que, al ser inestable, se descompone formando una amina y CO_2 . A su vez, la amina así formada puede reaccionar con el grupo isocianato produciendo una urea sustituida. Las etapas por las que transcurre este proceso se muestran en la figura III.35. Por tanto, en la composición final del polímero formado, además de los grupos uretano $[-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}]$, existirán grupos urea $[-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-]$. La estructura del polímero así formado es entrecruzada y su grado de entrecruzamiento va a determinar que el producto final sea una espuma flexible (célula abierta) o rígida (célula cerrada) [SEYMOUR Y CARRAHER, 1998: 265].

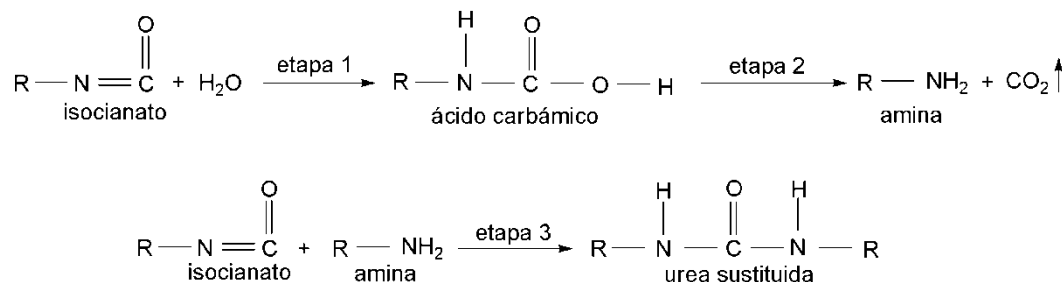


Fig. III.35. Etapas del proceso de espumado del poliuretano

En otros polímeros espumados de interés, el proceso de espumado se logra posteriormente a la síntesis, es decir a partir del polímero ya formado. Con esta finalidad, en el procesamiento del polímero se añaden los correspondientes agentes espumantes. Estos agentes se pueden clasificar en tres grandes grupos [LOKENS GARD, 2009: 273-276]:

Químicos: se trata de sustancias que, en determinadas condiciones de temperatura, se descomponen generando gases (CO_2 o N_2) responsables del espumado.

Físicos: disolventes orgánicos muy volátiles (pentano, hexano), que se introducen en las partículas del polímero mediante la aplicación de presiones elevadas. Cuando esta presión disminuye el disolvente se evapora y el polímero se expande.

Mecánicos: mediante agitación o burbujeo se logra la incorporación de un gas (aire, N_2) en el polímero fundido. Durante el enfriamiento de la pieza y antes de su extracción del molde, el gas se escapa de la matriz con la consiguiente expansión del polímero y formación de celdas.

Los agentes de espumado químico pueden ser orgánicos o inorgánicos. En cualquier caso se trata de sustancias que a la temperatura de procesamiento del polímero se descomponen generando una o varias sustancias gaseosas. Los compuestos orgánicos suelen ser compuestos nitrogenados, tal como la azodicarbonamida [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$] que cuando se descompone ($190-230^\circ\text{C}$) genera N_2 , CO y CO_2 [BRYDSON, 1999: 151]. Es muy utilizada en la producción de espumas de PVC y PE. Un ejemplo de compuesto inorgánico es el bicarbonato amónico (NH_4HCO_3) que por encima de 35°C se descompone dando CO_2 y NH_3 .

El uso de disolventes orgánicos (pentano, hexano) como agentes de espumado físico está asociado, por ejemplo, a la obtención del poli(estireno) expandido (EPS). En este caso, el proceso de espumado se produce en varias etapas. En una primera, las partículas de polímero con el disolvente se calientan ($90\text{--}120^{\circ}\text{C}$) y, debido a su carácter termoplástico, se reblandecen y expanden. Este proceso, conocido como preexpansión, se lleva a cabo en presencia de vapor de agua y su grado de desarrollo se controla mediante la presión y la temperatura. Durante el mismo se mantiene una agitación continuada para evitar la aglomeración de las perlas. Finalmente, el proceso de moldeo se lleva a cabo a partir de estas perlas pre-expandidas, mediante su calentamiento ($100\text{--}120^{\circ}\text{C}$) en presencia de vapor de agua. En estas condiciones se reblandecen y nuevamente se expanden, pero en este caso lo hacen en el interior de un molde, de manera que las partículas al aumentar de volumen y estar sometidas a presión se unen y, en su conjunto, adquieren la forma del molde. Este tipo de procedimiento es aplicado a otros polímeros (PP, PVC, PE). En la figura III.36 se observan los gránulos de poli(estireno) (PS), el polímero preexpandido y por último el poli(estireno) expandido (EPS) moldeado y espumado.

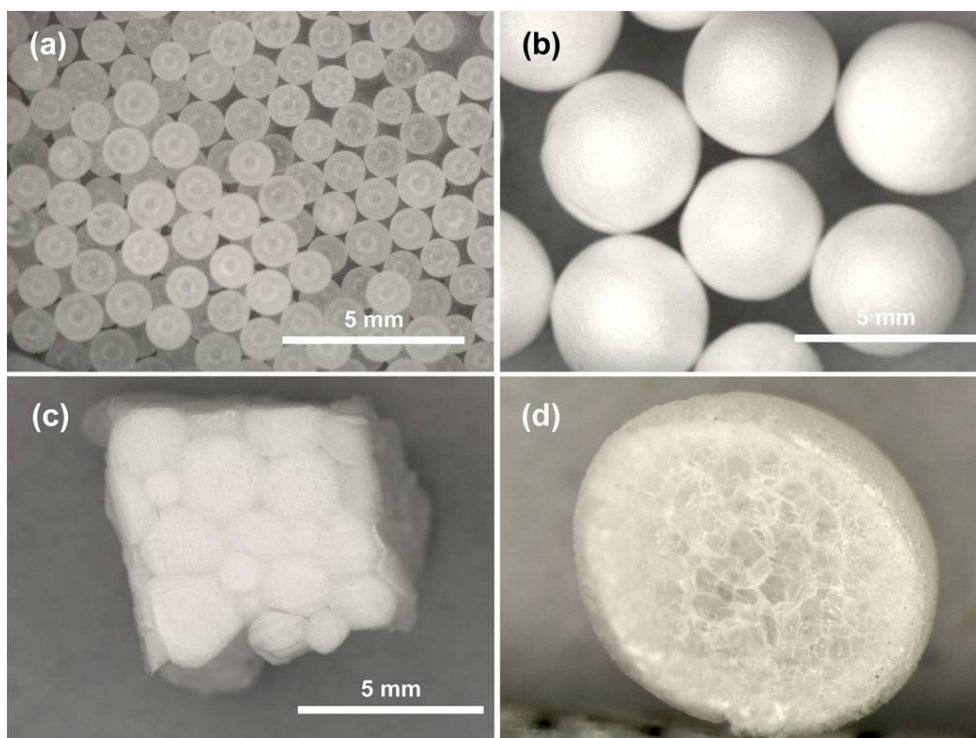


Fig. III.36. Poli(estireno): a) gránulos; b) pre-expandido; c) poli(estireno) expandido (EPS); d) corte transversal de una perla pre-expandida (detalle de las células cerradas)

Rellenos

Respecto a los materiales de refuerzo o relleno son sustancias que no se disuelven en el polímero y que mejoran su resistencia mecánica. Estos materiales de refuerzo pueden ser fibrosos (fibra de vidrio, fibra de carbono, fibras metálicas) o laminados. Su presencia da lugar a la obtención de materiales compuestos y el producto obtenido se conoce como plástico reforzado [SEYMOR Y CARRAHER, 1998: 441-456].

Los materiales compuestos laminados están constituidos por láminas unidas mediante materiales plásticos. Según su conformación, estas láminas pueden ser planas, espumadas o corrugadas y, según su naturaleza, puede tratarse de un material plástico, papel, madera o metal (Fig. III.37). Las técnicas de procesamiento actuales permiten la obtención de materiales laminados compuestos de varias capas cuyo uso resulta de interés en conservación preventiva.

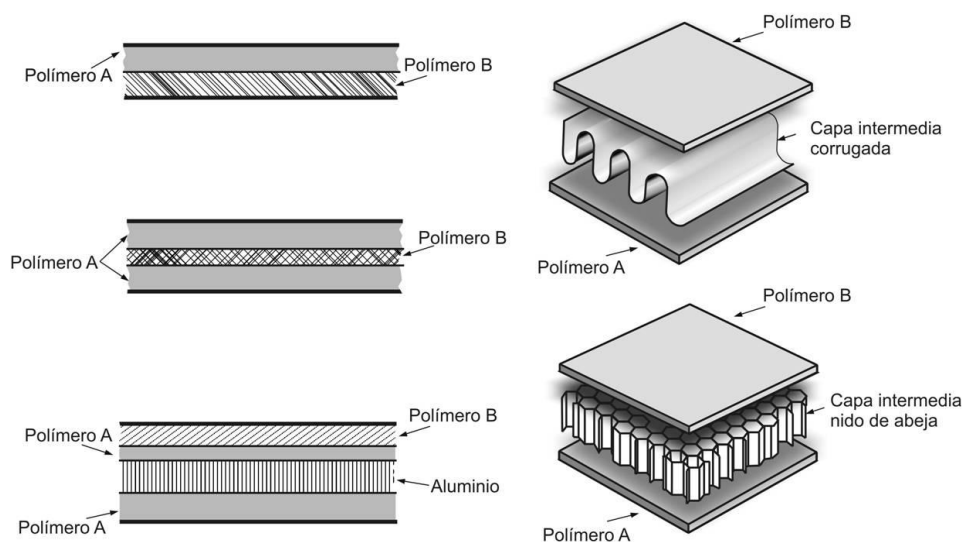


Fig. III.37. Materiales compuestos laminados. Algunos ejemplos de estructuras

Cargas

Por último, los materiales de carga son sustancias de naturaleza orgánica o inorgánica que se añaden para aumentar el volumen del producto y, por tanto, abaratar la producción.

Idealmente, una carga debería no interferir con las propiedades del polímero (propiedades mecánicas, comportamiento reológico, color) y ser capaz de dispersarse

en el polímero con facilidad, de modo que la distribución sea adecuada. Sin embargo, estas prestaciones difícilmente se consiguen en la práctica. En principio, la carga debe ser barata (usada para abaratar costes) pero, en algunos casos, esto no es así. Cuando se trata de cargas de densidades muy bajas, aunque la carga sea más cara que el resto de los componentes, su uso se compensa económicamente pues al reducir la densidad de la formulación, se puede reducir el peso de la pieza acabada, lo que puede ser doblemente interesante.

Algunos ejemplos de cargas inorgánicas son: sales, como carbonato de calcio, sulfatos de metales alcalinotérreos, silicatos (caolín o talco), óxidos y de cargas orgánicas: almidón, celulosa y serrín.

III.3.2. TIPOS DE PROCESADO O TRANSFORMADO DE POLÍMEROS

Una vez obtenido el polímero y después de haber sido convenientemente aditivado, se lleva a cabo su procesado o transformado para la obtención de objetos con determinadas formas.

Existen distintas técnicas industriales de procesado que, de manera general, se clasifican en las siguientes categorías: extrusión, inyección, soplado, termodelado, calandrado y compresión. Los polímeros termoplásticos pueden ser procesados por cualquiera de estos sistemas, mientras que cuando se trata de polímeros termoestables, el sistema apropiado es el de compresión. En la figuras III.38 - III.41 se muestran de manera esquematizada cada una de estas técnicas de procesado o moldeo.

Dentro de estas técnicas, se destaca el proceso de extrusión, puesto que más del 50% de los polímeros termoplásticos se procesan así. Por otra parte, se puede combinar con otras técnicas de procesado como soplado o calandrado. Por esta razón, en los siguientes párrafos se explica en detalle este proceso de transformación y sus distintas variantes.

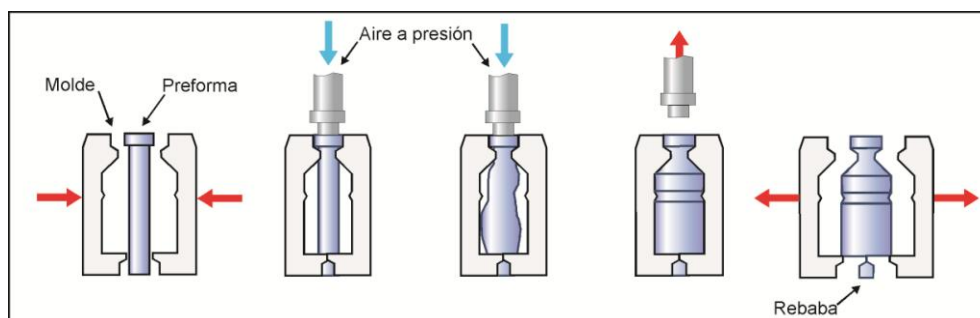


Fig. III.38. Representación esquemática del moldeo por soplado

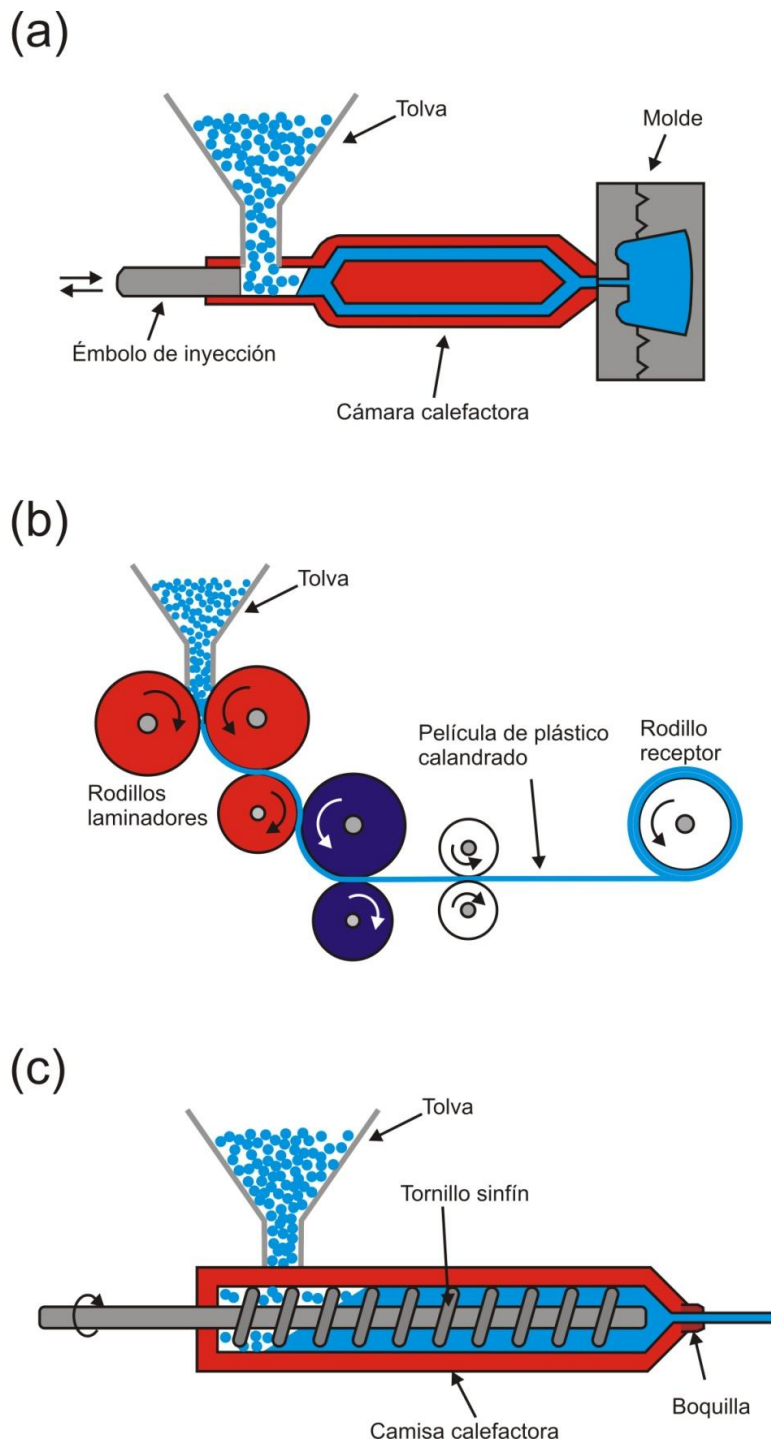


Fig. III.39. Representación esquemática del procesado por: a) inyección; b) calandrado; c) extrusión

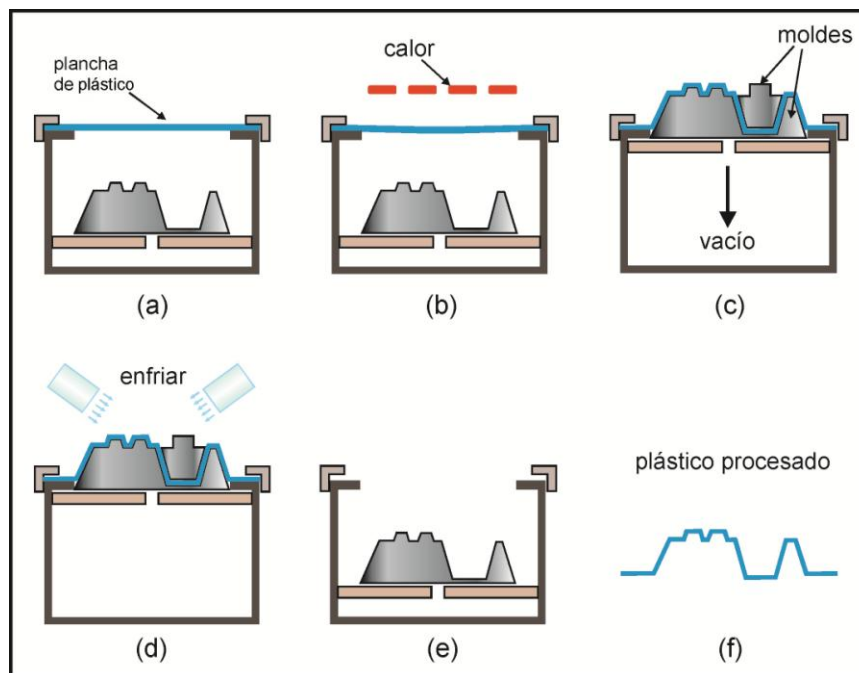


Fig. III.40. Representación esquemática del proceso de moldeo por termomodelado

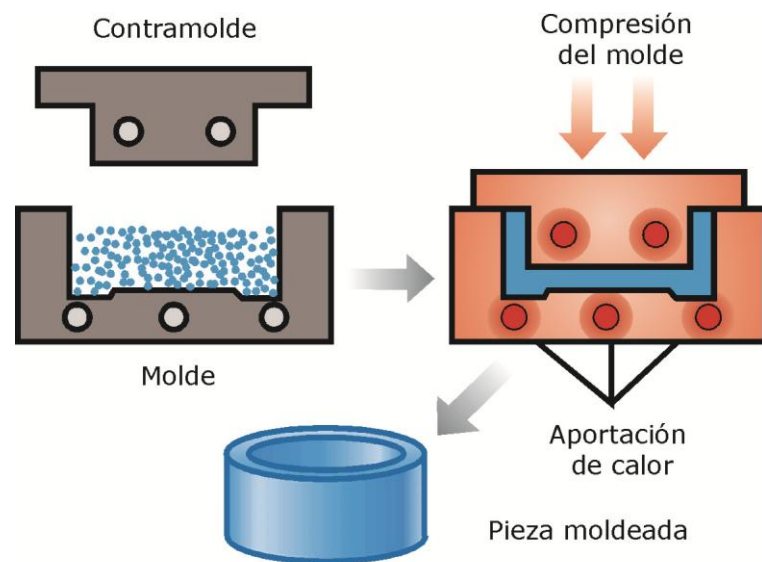


Fig. III.41. Representación esquemática del proceso de moldeo por compresión

Transformado por extrusión

Se trata de un procedimiento que se aplica a nivel industrial y el equipo en el que se lleva a cabo se conoce como extrusora o extrusor. Su funcionamiento se basa en la acción combinada de calor y presión, que provoca el flujo constante del polímero fundido, haciéndolo pasar a través de una boquilla que presenta una forma definida. Se trata de un proceso en continuo que proporciona productos de diferentes secciones transversales y longitud infinita. Existen diferentes tipos de extrusoras pero las más utilizadas son las de tornillo o husillo simple (Fig. III.42).

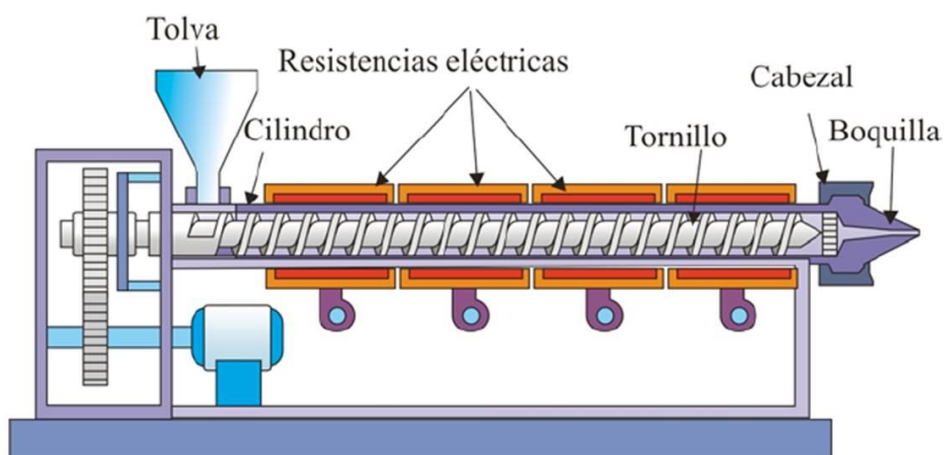


Fig. III.42. Extrusora de tornillo o husillo sencillo

En el proceso, el material polimérico se alimenta en estado sólido,⁸ por medio de una tolva situada en un extremo del equipo. El polímero funde a medida que pasa a través de la cámara o cilindro de la extrusora, que se encuentra a una temperatura controlada. Su avance se produce por medio del empuje generado por la acción giratoria de un husillo (tornillo de Arquímedes) que gira concéntricamente en el interior del cilindro. Esta acción mecánica también favorece el proceso de mezcla. Finalmente, a la salida de la boquilla se obtiene un objeto de sección transversal constante y longitud indefinida.

En el caso de la extrusión de un polímero inicialmente sólido que funde en el proceso de extrusión, la extrusora puede realizar hasta seis funciones: transporte del

⁸ A veces, el polímero se alimenta en estado fundido. En este caso procede directamente de un reactor y la extrusora actúa proporcionando la presión necesaria para transportar el fundido hasta la boquilla.

material sólido hasta la zona de fusión, fusión del material, transporte y presurización del fundido, mezclado, desgasificado y conformado.

No todas las funciones indicadas tienen lugar necesariamente en la operación de todas y cada una de las extrusoras, por ejemplo, la función desgasificadora únicamente es necesaria en polímeros que retienen gran cantidad de componentes volátiles o materiales muy higroscópicos, cómo es el caso de las poliamidas.

De manera general, en una extrusora se pueden diferenciar tres zonas: alimentación (L_A), transición (L_T) y dosificado (L_D) (Fig. III.43). La zona de alimentación es la más cercana a la tolva y en ella la profundidad del canal del tornillo es máxima. Su función principal es compactar el alimento, proporcionar una masa sólida y transportarla hasta la zona de transición a una velocidad adecuada. En la segunda zona tiene lugar la fusión del material y la profundidad del canal del tornillo disminuye de una forma gradual. Por último la zona de dosificado se sitúa al final, en la parte más cercana a la boquilla donde el canal del tornillo tiene una profundidad muy pequeña. En esta zona el material fundido se homogeniza y presuriza para forzarlo a atravesar la boquilla de conformado.

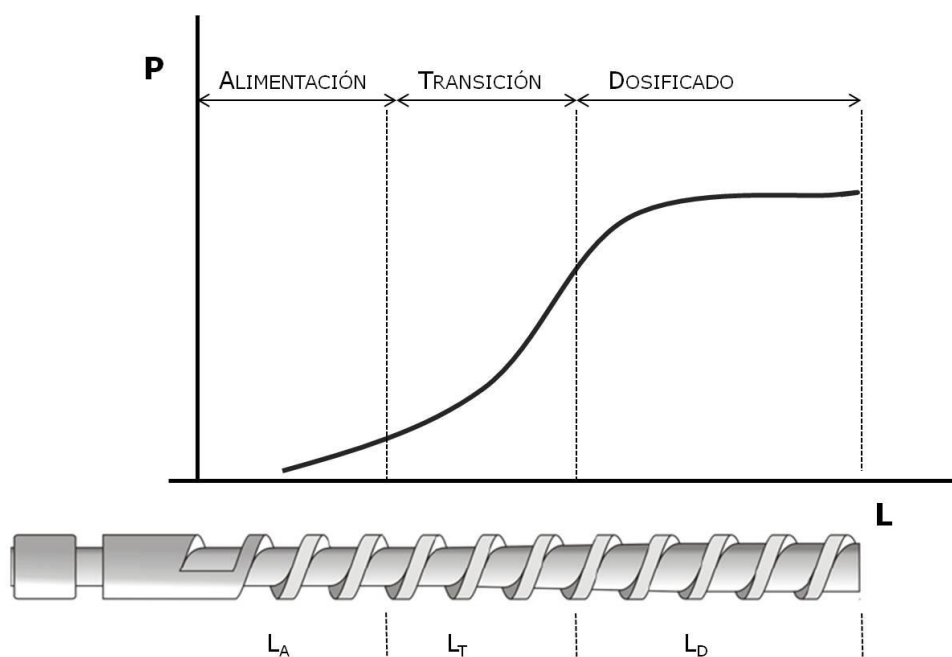


Fig. III.43. Zonas de una extrusora y variación de la presión ejercida con la profundidad del canal del tornillo

Como ya se ha indicado, la forma del material procesado por extrusión, está determinada por el tipo de boquilla dispuesta a la salida de la extrusora. En la figura III.44 se muestran diferentes diseños de boquillas.

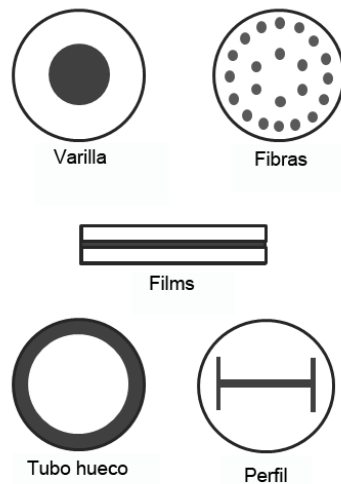


Fig. III.44. Diferentes tipos de boquillas utilizadas en el procesado por extrusión

El equipamiento necesario para llevar a cabo el proceso de extrusión será más o menos complejo dependiendo de la forma que se quiera dar al material procesado y su composición (presencia de aditivos y cargas). Por tanto, además de la extrusora, serán necesarios una serie de equipos auxiliares que se describen brevemente en los siguientes apartados [BELTRAN Y MARCILLA, 2012: PAG 99-129].

Líneas de extrusión de tubos, tuberías y perfiles

Cuando se trata de la obtención de tubos (diámetro inferior a 10mm) y tuberías, estas líneas consisten en una extrusora, una boquilla anular, un sistema de calibrado del diámetro tanto interno como externo, un sistema de enfriamiento, una zona de tensionado y un cortador (Fig. III.45). Cuando se trata de obtener perfiles se cambia la forma de la boquilla y la posibilidad de emplear aire interno a presión para controlar el tamaño.

Los polímeros que se emplean para la extrusión de tubos y tuberías suelen ser poli(cloruro) de vinilo (PVC), poliolefinas como poli(etileno) de alta densidad (HDPE), poli(etileno) de baja densidad (LDPE) y poli(propileno) (PP). En el caso de extrusión de perfiles, por lo general se procesa poli(cloruro) de vinilo (PVC) y poli(cloruro) de vinilo

aditivado con modificadores de impacto, poli(carbonato) (PC) y poli(metilmetacrilato) (PMMA).

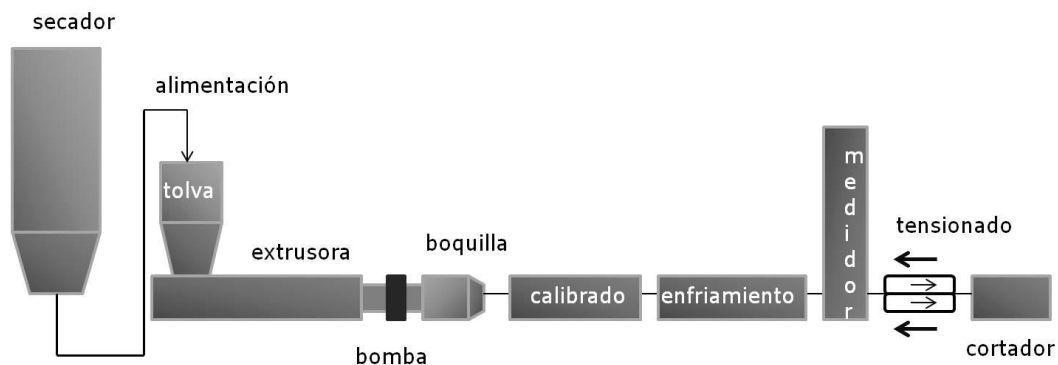


Fig. III.45. Línea de extrusión de tubos y tuberías

Líneas de mezclado

La mayoría de los polímeros, tal y cómo se ha mencionado, necesitan una etapa previa de mezclado antes del procesado. En esta etapa se procede a mezclar el polímero con otras sustancias como aditivos, cargas o relleno. Este proceso se puede llevar a cabo de forma extensiva o intensiva. En el primer caso, los componentes se revuelven y el resultado es una mezcla de partículas que pueden llegar a diferenciarse. En el mezclado intensivo el resultado es una mezcla homogénea y este proceso se lleva a cabo en extrusoras cuya configuración dependerá del tipo de sustancia a mezclar con el polímero. Estos equipos suelen tener troceadoras o granceadoras a la salida de la extrusora, que permiten producir la granza formulada. En el caso de aditivos o rellenos abrasivos suele haber dos tolvas, una para el polímero y otra para las sustancias abrasivas; esta última se dispone después de la primera, de esta manera se añade la sustancia cuando el polímero ha fundido y así se reduce el desgaste de la extrusora. En el caso de trabajar con grandes cantidades de relleno, el polímero fundido acumula gran cantidad de aire por lo que, en este caso, la extrusora tiene una zona de venteo, tal y como se observa en la figura III.46.

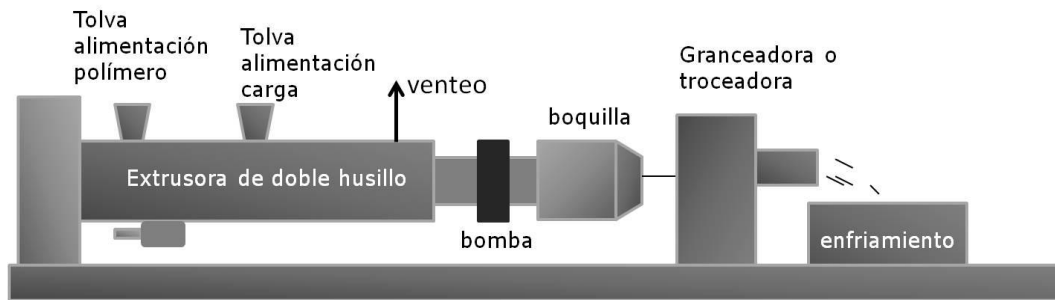


Fig. III.46. Línea de extrusión de mezclado

Líneas de películas y láminas

La diferencia principal entre películas y láminas es el grosor (las láminas tienen un grosor superior a 2mm y las películas inferior a éste). Las extrusoras utilizadas para su obtención son muy similares. En el caso de láminas es común utilizar un sistema de pila de rodillos, dónde los principales componentes son la extrusora, la pila de rodillos o calandra, constituida por una serie de rodillos calientes que giran en sentido contrario unos con respecto a otros. Estos rodillos ejercerán la presión apropiada sobre la lámina para corregir las variaciones de espesor y determinar la textura. A continuación se encuentra la sección de enfriamiento, compuesta igualmente por una serie de rodillos que giran en sentido contrario, después viene la sección de tensionado, compuesta por rodillos y, finalmente, el recogedor (Fig. III.47) Normalmente por el interior de los rodillos de la calandra se hace circular un fluido que controla la temperatura del proceso en esa zona.

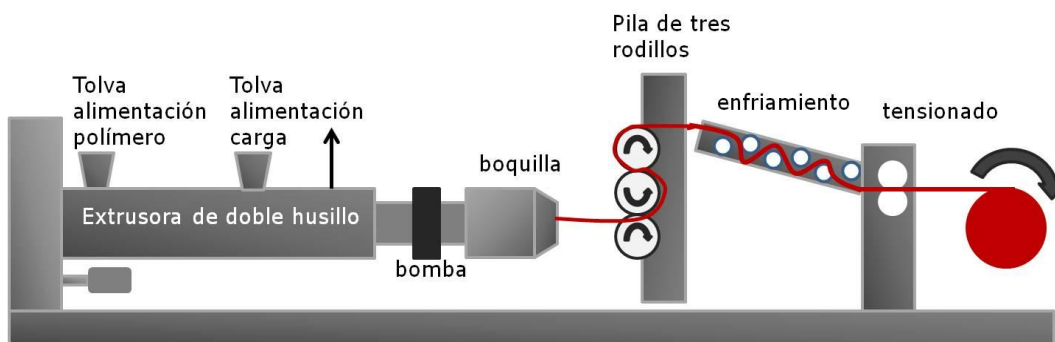


Fig. III.47. Línea de extrusión de laminado. Proceso con pila de rodillos

Asimismo, las películas se producen con frecuencia en líneas de rodillos fríos que, además de la extrusora y la boquilla, constan de un amplio sistema de rodillos, una unidad de tratamiento superficial y el recogedor. El sistema es muy parecido al esquematizado en la figura III.47 pero, en este caso, el sistema de rodillos es más complejo.

Con este proceso se pueden obtener productos prácticamente transparentes, aun en el caso de emplear materiales con alto grado de cristalinidad. Esto es debido al enfriamiento rápido producido en los rodillos conforme el material sale de la boquilla de la extrusora.

Un ejemplo de polímeros que se procesan de esta manera son polímeros amorfos como: poli(cloruro) de vinilo (PVC), policarbonato (PC), poli(metilmetacrilato) (PMMA) y poli(etilenterftalato) (PET).

Sin embargo, el proceso más común para la obtención de películas es la línea de películas sopladas que, generalmente, se emplea para fabricar bolsas de plástico a partir de poli(etileno) de alta y baja densidad (HDPE y LDPE). En este caso, la extrusora está equipada con una boquilla anular, dirigida hacia arriba y equipada con un dispositivo de inyección de aire, que enfría el material y queda confinado en el interior del material que sale por la boquilla, formando una gran burbuja. La presión ejercida por el aire la dirige hacia un par de rodillos situados en la parte superior (Fig. III.48).

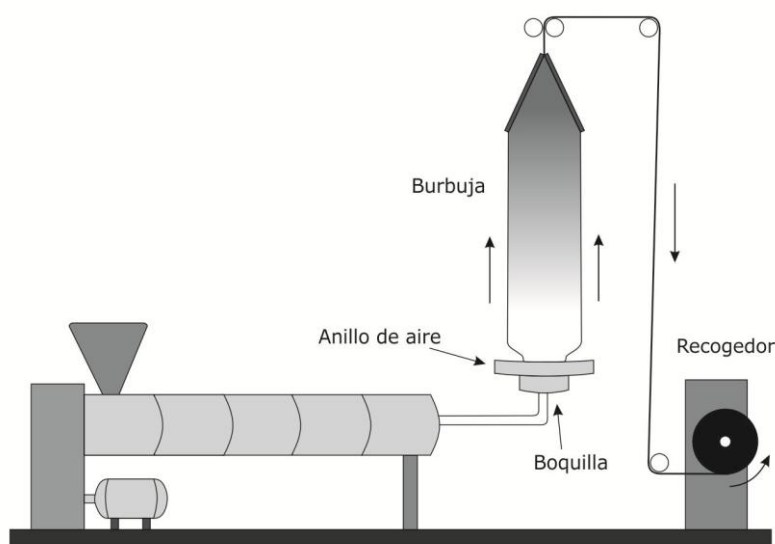


Fig. III.48. Línea de extrusión de película soplada

Líneas de coextrusión, recubrimiento y laminado

Muchos productos comerciales son el resultado de combinar dos o más materiales; tal es el caso de materiales multicapa que pueden desempeñar funciones muy variadas tales como, plásticos de barrera, soportes y aislantes, o deben tener buena resistencia química, o presentar una apariencia determinada. Las técnicas de procesamiento más frecuentes que permiten combinar diferentes materiales son: coextrusión, recubrimiento y laminado.

La coextrusión consiste en combinar dos o más plásticos haciendo pasar a todos ellos por una única boquilla de extrusión. En este caso, cada material se procesa en una extrusora diferente, pero todas ellas comparten la misma boquilla. La característica principal de este tipo de boquilla es que tiene dos o más entradas, dos o más conductos y una salida simple; se trata por tanto de una boquilla multiconducto. Estas boquillas llevan una serie de dispositivos que permiten regular el flujo de cada material, tal y como se representa en la figura III.49.

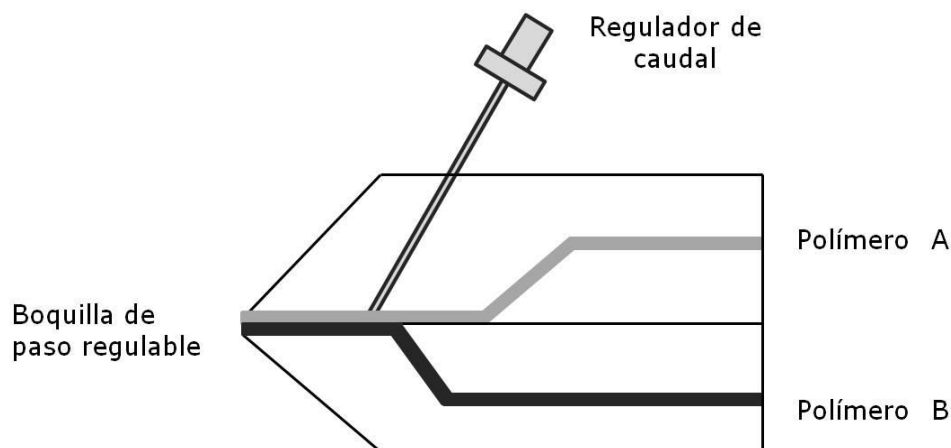


Fig. III.49. Boquilla multiconducto

La combinación de la coextrusión y el laminado proporciona una buena adhesión de los materiales, puesto que la unión se produce cuando se encuentran fundidos y, además, mediante este sistema se evita que quede aire atrapado entre las láminas.

Cuando se trata de obtener un material compuesto multicapa en el que una de las capas es un recubrimiento; en este caso, el producto extruido es un plástico fundido, que se aplica de manera continua sobre un sustrato sólido, que puede ser

papel, cartón, lámina de aluminio, tela, etc. El recubrimiento puede ser poli(cloruro) de vinilo (PVC) o poli(etileno) (PE), entre otros. El proceso se esquematiza en la figura III.50.

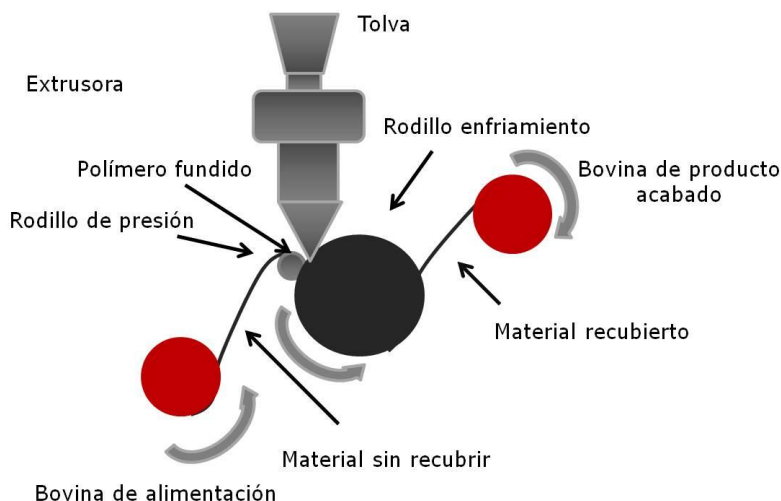


Fig. III. 50. Extrusión de recubrimientos

Líneas de fibras y filamentos

Por último, ciertos polímeros pueden ser utilizados en forma de fibras. Para que tengan esta utilidad deben poseer una gran resistencia a la tracción y un elevado módulo de elasticidad⁹; de esta manera serán capaces de soportar grandes tensiones y las deformaciones producidas son pequeñas. Estas propiedades las presentan polímeros de estructura lineal y elevado grado de cristalinidad, todo ello unido a la existencia de elevadas fuerzas de enlace intermoleculares. Además de lo anterior, su T_g (temperatura de transición vítrea)¹⁰ debe estar comprendida dentro de un cierto intervalo de valores, que dependerá del uso de la fibra¹¹. Por ejemplo, las poliamidas el poli(propileno) y cierto tipo de poliésteres reúnen este conjunto de características, por lo que son utilizados para la obtención de fibras.

⁹ El módulo de elasticidad (E) se define como la relación entre la tensión aplicada (σ) y la deformación provocada (ϵ); matemáticamente esta definición se expresa como: $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$

¹⁰ La temperatura de transición vítrea (T_g) se define como la temperatura a la que un polímero deja de tener un comportamiento vítreo y pasa a tener un comportamiento elástico.

¹¹ Si la fibra va a ser sometida a planchado su T_g debe ser superior a 200°C; por otra parte su hilado a partir del material fundido se facilita cuando la T_g es inferior a 300°C.

Las líneas para obtener las fibras y filamentos, constan de una extrusora que alimenta a un distribuidor que obliga al material a pasar a través de una serie de boquillas con finos agujeros. El sistema precisa de una bomba dentada para asegurar buen control de caudal. Según salen los hilos de material fundido por la boquilla quedan pendiendo hacia abajo y pasan por una cámara con temperatura de aire controlada para enfriar el material, a continuación se recogen por rodillos a velocidades elevadas produciendo así una elevada orientación del material. En ocasiones es necesaria una etapa de templado del material, que mejorará las propiedades mecánicas del mismo. El proceso se representa en la figura III.51.

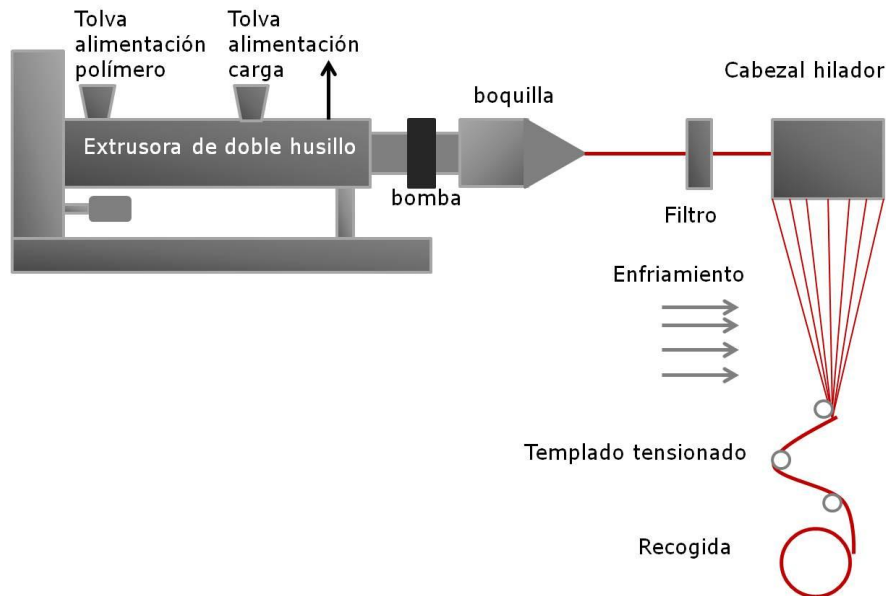


Fig. III.51. Extrusión de filamentos

CAPÍTULO IV

PROPIEDADES DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS

IV.1 INTRODUCCIÓN

La selección y aplicaciones prácticas de cualquier material están determinadas por sus propiedades físicas y químicas, además de por factores de tipo económico. En el caso de los polímeros sintéticos estas propiedades estarán relacionadas fundamentalmente con su composición química, tipos de enlaces intermoleculares, tamaño molecular y conformación espacial. Cuando se trata de materiales plásticos procesados, también habrá que considerar la presencia de aditivos y cargas, así como la naturaleza y porcentaje de éstos.

Entre las propiedades físicas, se destacan las mecánicas y termo-mecánicas, puesto que son las que van a condicionar sus usos. Dentro del campo de la tecnología de los plásticos, en función de estas características se establecen tres grandes categorías: termoplásticos, termoestables y elastómeros (Fig. IV.1).

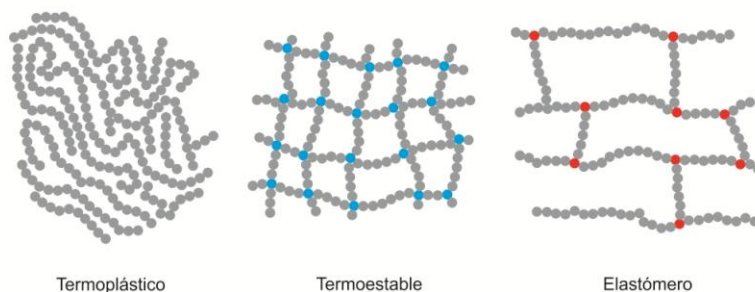


Fig. IV.1. Estructura general de los distintos tipos de polímeros y relación con su clasificación tecnológica

Los termoplásticos son aquellos que funden o reblandecen por calentamiento y vuelven a solidificar por enfriamiento, sin sufrir cambio químico¹. Por tanto, se pueden moldear por calor, la forma adquirida se conserva al enfriar y este proceso es repetitivo, por lo que estos materiales son reciclables; además, son solubles siempre y cuando se seleccione el disolvente adecuado. Todos los polímeros incluidos dentro de esta categoría presentan estructura lineal o ramificada, por ejemplo, poli (etileno), poli (propileno), poli (etilentereftalato), poli (acrilatos) y poli(metacrilatos).

Por el contrario, los termoestables no pueden fundir, circunstancia que afecta a sus métodos de procesado que, como ya se ha indicado en el Capítulo III.3 (Procesado y aditivado de materiales poliméricos), se lleva a cabo a partir del monómero o prepolímero, y la forma adquirida durante su procesado es irreversible. Este comportamiento está relacionado con su estructura entrecruzada que, también determina su escasa solubilidad o insolubilidad.² Dentro de este grupo se encuentran las resinas epoxídicas, cierto tipo de resinas poliéster y las resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído y melamina-formaldehído.

Los elastómeros son polímeros ligeramente entrecruzados, siendo su grado de entrecruzamiento muy inferior al de los termoestables. Se deforman al ser sometidos a una fuerza pero recuperan su forma y dimensiones originales cuando cesa la acción de la fuerza deformadora. Por tanto son muy elásticos y algunos tienen una importante resiliencia (capacidad de memoria del material para recuperarse de una deformación). Algunos ejemplos son el caucho (vulcanizado), neopreno, caucho estireno - butadieno y espumas de poliuretano.

En la figura IV.2 se muestran algunos ejemplos de materiales que corresponden a cada una de las categorías indicadas.

Por otra parte, las propiedades químicas también son importantes puesto que afectan a las técnicas de procesado, determinan su sensibilidad a las condiciones ambientales, así como su comportamiento a largo plazo y, por tanto, sus aplicaciones prácticas.

En este Capítulo se describen las propiedades físicas de los polímeros y las características estructurales que las determinan. Se comentan, asimismo, los métodos de ensayo que permiten clasificarlos según sus propiedades mecánicas y, por último,

¹Dentro de unos límites de temperatura

² Dependiendo del grado de entrecruzamiento el polímero será insoluble o experimentará un ligero hinchamiento bajo la acción de disolventes.

se explican los mecanismos de degradación más probables según la estructura química del material y las condiciones ambientales.

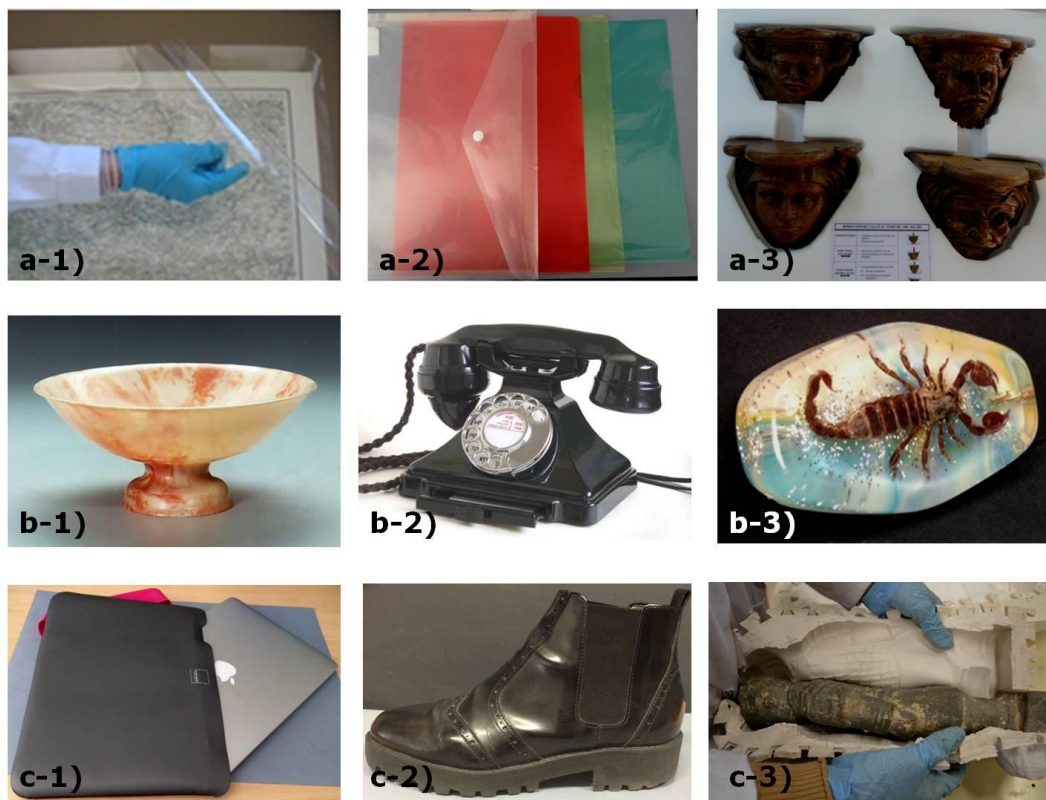


Fig. IV.2. Termoplásticos: a-1) Mylar [poli (etilentereftalato)]; a-2) Poli (propileno); a-3) Plastazote [poli(etileno) expandido]. Termoestables: b-1) Urea-tiourea-formaldehído; b-2) Baquelita (fenol-formaldehído); b-3) Poliester entrecruzado. Elastómeros: c-1) Funda de neopreno; c-2) suela de caucho; c-3) Moldes de silicona

IV.2 PROPIEDADES FÍSICAS

La gran diversidad de polímeros sintéticos y de técnicas de procesado pone en el mercado una gran variedad de productos en cuanto a propiedades y aplicaciones. Sin embargo, a pesar de esta pluralidad, hay una serie de propiedades comunes a todos ellos y que resultan diferenciadoras con respecto a otros materiales. Se trata de la densidad, conductividad térmica, conductividad eléctrica y propiedades ópticas.

Los polímeros sintéticos se caracterizan por poseer una baja densidad³ cuyos valores se encuentran dentro del rango de $0,9$ a $2,3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Por ejemplo, en el caso del poli (etileno) de baja densidad este valor es de $0,92\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, mientras que en el poli

³ La densidad es la masa que corresponde a un determinado volumen. Se mide en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Sistema CGS)

(tetrafluoroetileno) llega a $2,20\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Esta característica es una ventaja cuando se pretende fabricar objetos ligeros y de fácil manejo.

Igualmente presentan valores bajos de conductividad térmica⁴, dentro del rango de $0,15$ a $0,5\text{W}\cdot(\text{K}\cdot\text{m})^{-1}$, lo que les aporta la peculiaridad de ser buenos aislantes térmicos. Sin embargo, esta característica es un inconveniente durante su procesado, puesto que tanto la capacidad absorción de calor, que favorece su fusión y moldeado, como la eliminación de éste que facilita su endurecimiento, se ven limitados por su baja conductividad térmica.

Respecto a su conductividad eléctrica, ésta es muy baja, debido a su elevada resistencia eléctrica. Por esta razón, los materiales plásticos se emplean como aislantes eléctricos de equipos que funcionan con corriente eléctrica o de materiales que actúan como conductores de la corriente eléctrica (cableado eléctrico).

Asimismo, los polímeros sintéticos se caracterizan, por ser mayoritariamente incoloros⁵, si bien esta característica se ve muy afectada por el comportamiento químico del polímero. Así, como consecuencia de los procesos de oxidación se pueden generar grupos cromóforos responsables de su amarilleamiento.

Sin embargo, otras propiedades físicas varían mucho de unos polímeros a otros e, incluso dentro de un mismo tipo polímero, pueden existir diferencias significativas. Estas propiedades y los factores estructurales que las determinan serán tratados en los siguientes apartados.

IV.2.1. TAMAÑO MOLECULAR. GRADO DE POLIMERIZACIÓN

En primer lugar hay que señalar que durante los procesos de polimerización (adición y condensación) se forman largas cadenas de polímeros que presentan longitudes distintas. Es decir, existe una dispersión de tamaños y esta característica es común a todos los polímeros, independientemente de que sean de origen natural o sintético. Por tanto, no es posible hablar de un único tamaño molecular, resultando más correcto referirse a *valores medios* de longitudes de cadena o de masas moleculares (\bar{M}). También puede utilizarse el parámetro de valores medios de *grados de polimerización* (\bar{X} o \overline{GP}).

⁴ La conductividad térmica mide la capacidad que tienen los materiales de conducir el calor o energía calorífica. Se mide en $\text{W}\cdot(\text{K}\cdot\text{m})^{-1}$ (Sistema SI).

⁵ A excepción de las resinas fenólicas (fenol-formaldehído) y poliacetatos que son de color oscuro y las resinas de poliuretano que son amarillentas.

En una primera aproximación, se puede establecer una relación directa entre la masa molecular media de un polímero determinado y su grado de polimerización medio, según la cual se puede calcular la primera a partir del segundo, simplemente multiplicando éste por la masa que corresponde a la unidad estructural del polímero⁶. Sin embargo, es más frecuente expresar esta característica como masa molecular media numérica (\overline{M}_n) o masa molecular media másica (\overline{M}_w). La primera se define mediante la siguiente ecuación:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Ec. IV.1}$$

en la que n_i representa el número de moléculas de la muestra de polímero, cuya masa molecular es M_i

A su vez, la masa molecular media másica se define como:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i p_i M_i}{\sum_i p_i} \quad \text{Ec. IV.2}$$

siendo p_i la masa que corresponde a todas las moléculas de la muestra que tienen una masa molecular M_i ; es decir, $p_i = n_i M_i$ y, por tanto la ecuación anterior, también se puede expresar como:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad \text{Ec. IV.3}$$

La razón de definir estos dos tipos de masas moleculares medias se fundamenta en que esta propiedad se calcula a partir de la medida experimental de ciertas propiedades físicas de los polímeros. Algunas de estas propiedades, tales como el punto de congelación, la presión de vapor y la presión osmótica de sus disoluciones diluidas depende de \overline{M}_n , mientras que otras, como la dispersión de la luz provocada por las moléculas de polímero disueltas y sus constantes de sedimentación y difusión dependen de \overline{M}_w .

⁶ Por ejemplo, suponiendo un PE de grado de polimerización medio igual a 10.000 y además teniendo en cuenta que la masa molecular de su unidad estructural ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) es 28, se puede deducir que tendrá un valor medio de masa molecular $\overline{M} = 28.000$.

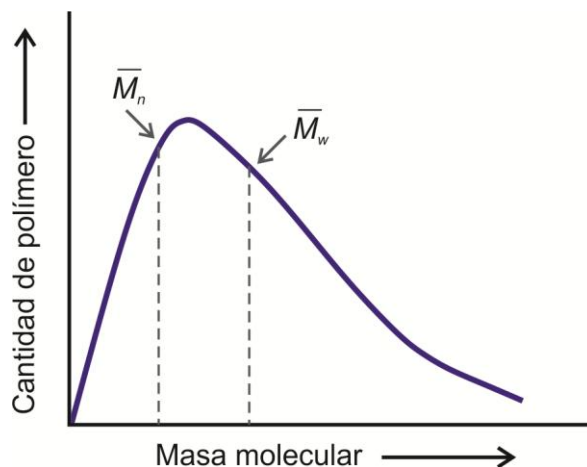


Fig. IV.3. Distribución de masas moleculares en una muestra de polímero hipotético

Debido a la dispersión de tamaños moleculares los valores medios de masa molecular que se acaban de definir, no suelen coincidir (Fig. IV.3). Con el fin de cuantificar esta diferencia de valores y, por tanto, tener una idea más precisa de la dispersión de tamaños, se define el índice de polidispersidad (IP) como:

$$I.P = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{Ec. IV.4}$$

Puesto que, como se puede observar en la figura IV.3, $\overline{M}_w > \overline{M}_n$ el índice de polidispersidad será superior a la unidad; cuanto más se aleje su valor de la unidad, mayor será la dispersión de tamaños. Si, por el contrario, las cadenas poliméricas de una determinada muestra de polímero fueran todas ellas del mismo tamaño, tendríamos que $\overline{M}_w = \overline{M}_n$ y, por tanto, en este caso el índice de polidispersidad de la muestra sería 1 (I.P= 1).

Esta propiedad de los polímeros es importante, puesto que tiene relación con la forma y ordenación espacial que adoptan sus moléculas, tanto en estado sólido como en estado líquido (fundido o disuelto). Asimismo, también afecta a la intensidad de las fuerzas intermoleculares que se desarrollan entre sus propias cadenas (sólido, fundido) o bien entre éstas y el disolvente en el que se preparan las correspondientes disoluciones. Estas circunstancias afectan a muchas propiedades de los polímeros, entre las que hay que destacar sus propiedades mecánicas y su viscosidad [RUBIO Y MORAGUES, 1990: 14-16].

En este sentido, hay que destacar que a medida que aumenta el tamaño molecular, se intensifican cuantitativamente las fuerzas de enlace secundarias. A este respecto, los polímeros presentan propiedades mecánicas útiles cuando se establece un cierto grado de interacción entre sus cadenas y éste, a su vez, se alcanza a partir de un determinado tamaño molecular, que se conoce como *grado de polimerización medio crítico* ($\overline{X_c}$). Por encima de este valor, las propiedades mecánicas de los polímeros mejoran notablemente; sin embargo, puesto que a medida que el tamaño del polímero aumenta también lo hace la viscosidad del mismo en estado fundido, y en consecuencia resulta mucho más difícil de procesar, el tamaño molecular apropiado será aquel para el que se alcance una situación de compromiso entre el comportamiento mecánico óptimo del polímero y su fácil procesado (Fig. IV.4).

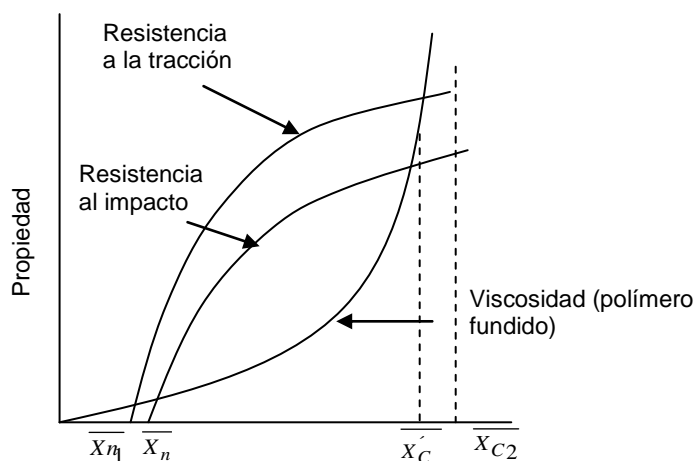


Fig. IV.4. Variación idealizada de algunas propiedades de un polímero en función del grado medio de polimerización ($\overline{X_n}$)

El valor del *grado de polimerización medio crítico* ($\overline{X_c}$) varía mucho de unos polímeros a otros; lógicamente aquellos en los que se establecen fuerzas de enlace secundarias fuertes (enlaces de hidrógeno), presentarán un tamaño crítico muy inferior al que corresponde a los que únicamente poseen fuerzas de Van der Waals (Fig. IV.5). Así en el caso de las poliamidas un valor de $\overline{X_c} = 40$ es suficiente, mientras que en el caso de las poliolefinas, tal como el poli (etileno), tiene que ser superior a 100. En ambos casos, por encima de este valor, las propiedades mecánicas mejoran significativamente; sin embargo, tal y como se puede apreciar en la figura IV.4, una vez alcanzado un cierto valor de grado medio de polimerización, designado como segundo grado medio de polimerización crítico ($\overline{X_{c2}}$) las propiedades mecánicas prácticamente no se ven afectadas, mientras que la viscosidad del polímero en estado

fundido aumenta mucho, lo que dificulta el procesamiento del polímero. Siguiendo con los ejemplos anteriores, las poliamidas tienen un valor de $\overline{X_c} \approx 200$, mientras que para las poliolefinas $\overline{X_c} > 500$. La mayor parte de los polímeros presentan valores de $\overline{X_c}$ comprendidos entre estos límites.

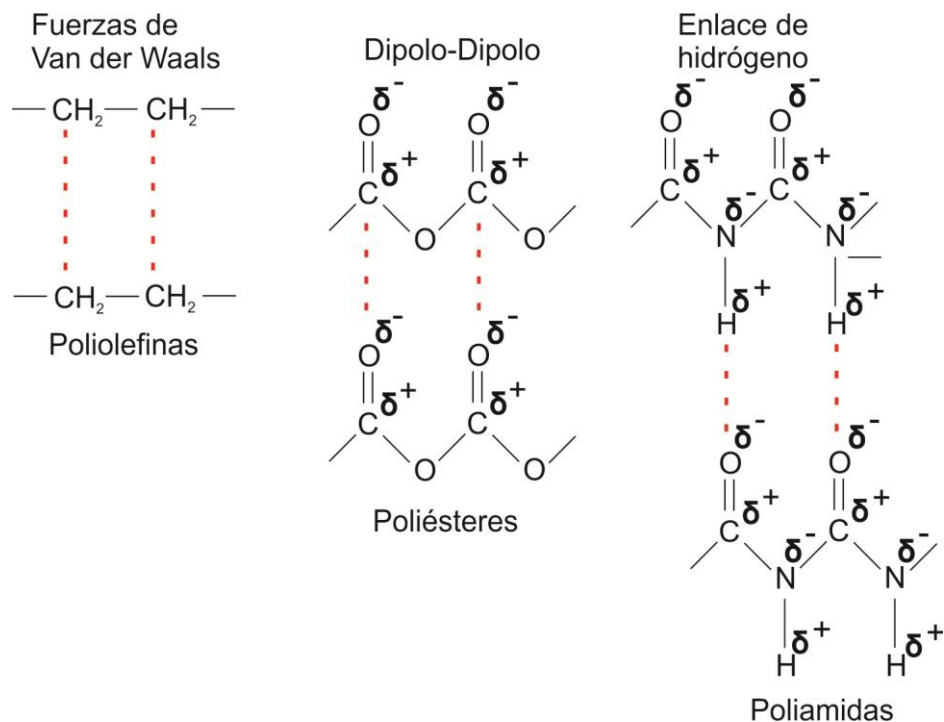


Fig. IV.5. Fuerzas intermoleculares que se desarrollan en diferentes tipos de polímeros

IV.2.2 CRISTALINIDAD

Como es bien sabido, los sólidos pueden clasificarse en cristalinos y amorfos, dependiendo de que sus unidades estén distribuidas siguiendo una determinada ordenación espacial. En el caso de los sólidos iónicos, los cationes y aniones están distribuidos de una forma perfectamente ordenada. Otro tanto ocurre con los sólidos atómicos o covalentes y con los sólidos metálicos. Sin embargo, cuando se trata de sólidos moleculares, nos podemos encontrar con situaciones muy variadas [SAN ANDRÉS Y DE LA VIÑA, 2004: 68-86].

Es difícil que un sólido cristalino manifieste esta característica a nivel macroscópico, puesto que se deben dar unos ciertos condicionantes para lograr cristales que sean apreciables a simple vista. Por esta razón, la forma habitual de poner de manifiesto esta característica es mediante Difracción de Rayos X (DRX). Esta

técnica de análisis se fundamenta en la baja longitud de onda de la radiación X (0.5-2.5 Å), que es del mismo orden que la distancia existente entre los planos cristalinos de un sólido cristalino (distancia interplanar). [DOMENECH ET AL, 2006: 150, SKOOG ET AL, 2001:314-316]

Esta peculiaridad es responsable de que cuando un haz de rayos X incide sobre un sólido ordenado se produce una difracción que, a su vez, viene descrita por la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) siendo 2θ el ángulo formado por el rayo incidente y el difractado, λ la longitud de onda de la radiación utilizada, n es el orden de difracción y d la distancia entre los planos cristalinos (Fig. IV.6). Tanto la distancia (d) como el ángulo (θ) están determinados por la porción de celdilla unidad que se repite periódicamente generando la estructura del cristal.

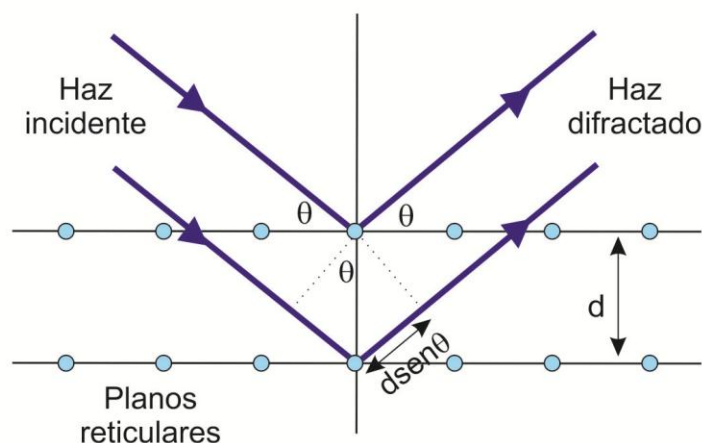


Fig. IV.6. Difracción de rayos X entre dos planos reticulares separados una distancia "d"

Así pues como resultado de la Difracción de Rayos X se obtiene un difractograma en el que aparece una serie de líneas o picos de diferente intensidad y que se registran a unos valores de 2θ bien definidos (Fig. IV.7). Este resultado va asociado a la existencia de cristales grandes bien formados que corresponden a los sólidos cristalinos iónicos, covalentes o moleculares de bajo peso molecular. Sin embargo, cuando se trata de sustancias amorfas, el difractograma consta de un pico

amplio o banda ancha que abarca un amplio intervalo de valores ángulo 2θ (Fig. IV.8)⁷.

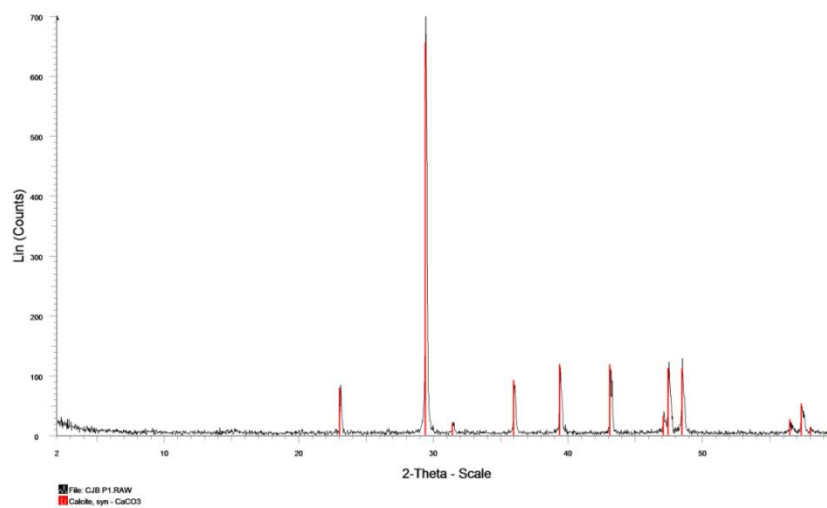


Fig. IV.7. Difractograma de la calcita. Ejemplo de sólido iónico (estructura cristalina)

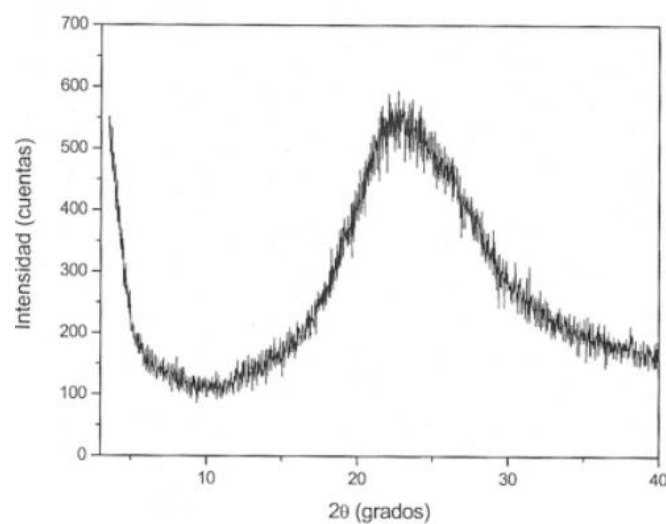


Fig. IV.8. Difractograma de Polipropileno atáctico. Una sustancia amorfa

⁷ Los difractogramas de las figuras IV. 7 y IV 8. han sido realizados por Pedro P. Perez en el IPCE.

En el caso de la mayoría de materiales poliméricos, debido a su complejidad y al gran tamaño de las cadenas, no puede esperarse un orden perfecto por lo que, en el mejor de los casos, serán estructuras parcialmente cristalinas (Fig. IV.9) dónde coexisten dos regiones, una región formada por cristales de pequeño tamaño y con cierto grado de imperfección y una región amorfa.



Fig. IV.9. a) polímero amorfo; b) y c) polímeros cristalinos con diferentes grados de cristalinidad

En cuanto a los difractogramas obtenidos a partir de estos materiales, se caracterizan por presentar picos de difracción más anchos que los que corresponden a los sólidos cristalinos que aparecen superpuestos sobre un pico amplio, similar a los de sustancias amorfas. (Fig.IV.10).

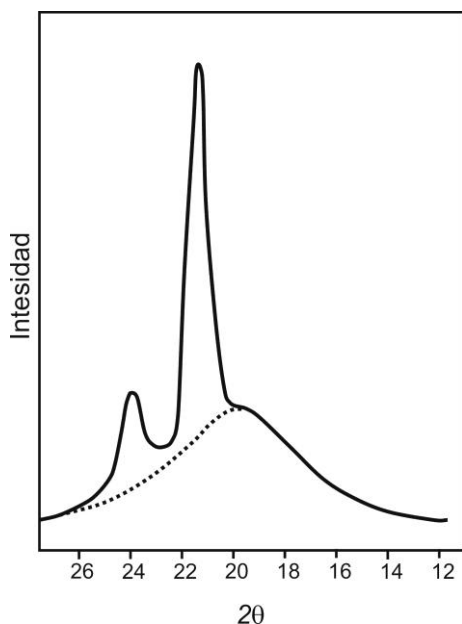


Fig. IV.10. Difractograma idealizado del poli (cloruro de vinilo) sindiotáctico

La no existencia de cristales únicos, hace que la determinación del orden de átomos en regiones cristalinas mediante DRX, resulta bastante más complejo que el caso de sustancias de bajo peso molecular. En esta Tesis se ha hecho el cálculo del

porcentaje de cristalinidad a partir de los datos obtenidos en calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El porcentaje de cristalinidad de un polímero influirá en sus propiedades mecánicas, ópticas, temperatura de fusión y solubilidad.

IV.2.2.1. Teorías sobre la cristalinidad de los polímeros

Se han desarrollado diferentes modelos que intentan explicar el grado de cristalinidad de los polímeros [AREIZAGA, 2002:273-280]. Uno de los primeros fue el propuesto por Hermans en 1930, según el cual las cadenas de polímero se disponen formando una *micela con flecos*. En este modelo se parte de la hipótesis de que una misma cadena de polímero puede participar simultáneamente en la formación de varios cristales. Las cadenas de polímeros ordenadas, las cuales corresponden a las zonas cristalinas, se encuentran inmersas en una matriz amorfa que, a su vez, está constituida por cadenas o fragmentos de cadenas desordenadas (Fig. IV.11).

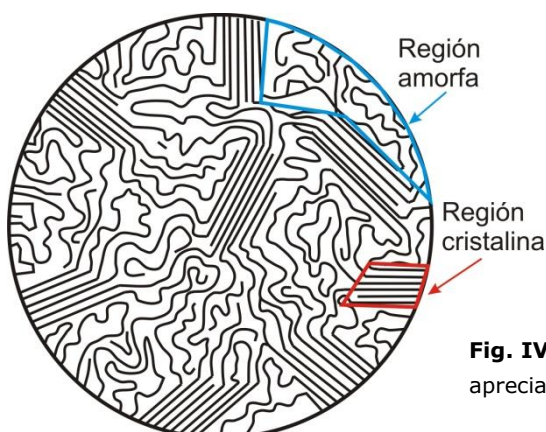


Fig. IV.11. Modelo de micela con flecos en la que se aprecian las regiones cristalinas y amorfas

Este modelo fue aceptado durante mucho tiempo, ya que permite explicar la dureza o flexibilidad de los polímeros cristalinos y relacionar estas propiedades con el grado o porcentaje de cristalinidad. Cuanto mayor sea éste, mayor será a su vez la dureza intrínseca del material; por el contrario, si el grado de cristalinidad es bajo, aumentará la proporción de zonas amorfas y, por tanto, la capacidad del sólido para absorber los golpes y, en consecuencia, el sólido será más elástico. Sin embargo, no permite explicar las propiedades ópticas de los polímeros.

A finales de los años 50, se consiguen obtener cristales aislados de polietileno, partiendo de su disolución muy diluida en xileno (0,01%) y caliente. Esta circunstancia unida a los avances experimentados en la investigación de la estructura de los

polímeros, junto con el desarrollo de nuevas técnicas de análisis, llevaron a proponer el modelo de lamela o lámina cristalina. En estas lamelas, la cadena de polímero está plegada sobre sí misma a lo largo de los ejes de crecimiento del monocristal (largo y ancho) formando una fibrilla lamelar; cuando la cadena llega al extremo del cristal, se dobla sobre sí misma y vuelve a entrar en el cristal, y así sucesivamente hasta formar la lámina del monocristal o lamela.

Esta reentrada en la fase cristalina puede ser perfectamente homogénea o bien, producirse de una forma un tanto irregular [BILLMEYER, 1978: 159-162]. Se han planteado dos modelos de plegado de cadena. En uno de ellos, el plegado de las cadenas adyacentes es regular y el período de plegado es uniforme. Sin embargo, en el otro modelo el plegado no es uniforme; esta irregularidad puede ser más o menos acusada de manera que se pliegan de forma errática, pudiendo integrarse en la misma lámina, en otra adyacente o incluso pasar a la fase amorfa (Fig. IV.12 y IV.13)

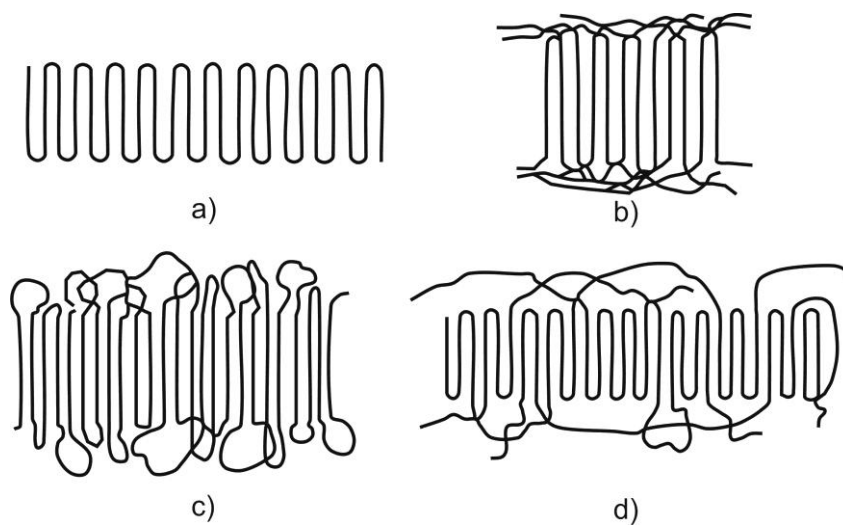


Fig. IV.12. Modelo lamelar. Tipos de pliegues en una laminilla de polímero: a) modelo adyacente o regular (pliegue cerrado); b), c) y d) modelos no-adyacentes con diferentes tipos de irregularidades

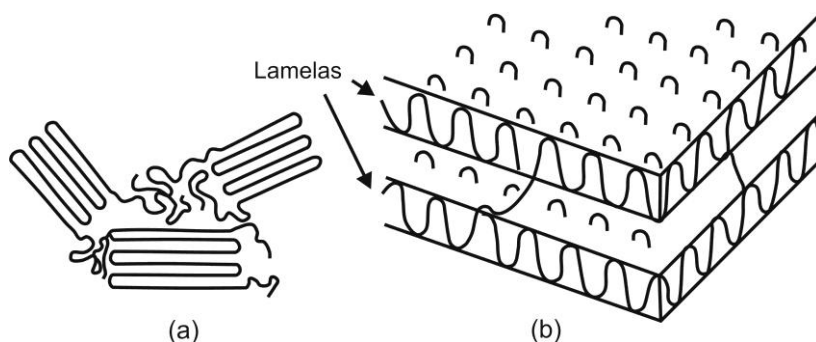


Fig. IV.13. Modelo lamelar. Representación bidimensional (a) y tridimensional del modelo de cadenas plegadas no-adyacentes (b)

A su vez, cuando se parte del polímero fundido estas lamelas pueden agruparse en una ordenación radial, dando unas estructuras esferulíticas que se pueden observar por microscopía óptica (con luz polarizada) [PAINTER Y COLEMAN, 1996: 259-260] (Fig. IV.14). Sin embargo, cuando el polímero fundido o en disolución es sometido a una fuerza unidireccional durante su enfriamiento se desarrolla una morfología fibrosa que responde al modelo designado como "modelo brocheta" [Areizaga, 2002: 279-280] (Fig. IV.15). Esta situación se da, por ejemplo, en el procesamiento de fibras; de esta forma se mejora la tenacidad de las fibras a lo largo de la dirección de su eje.

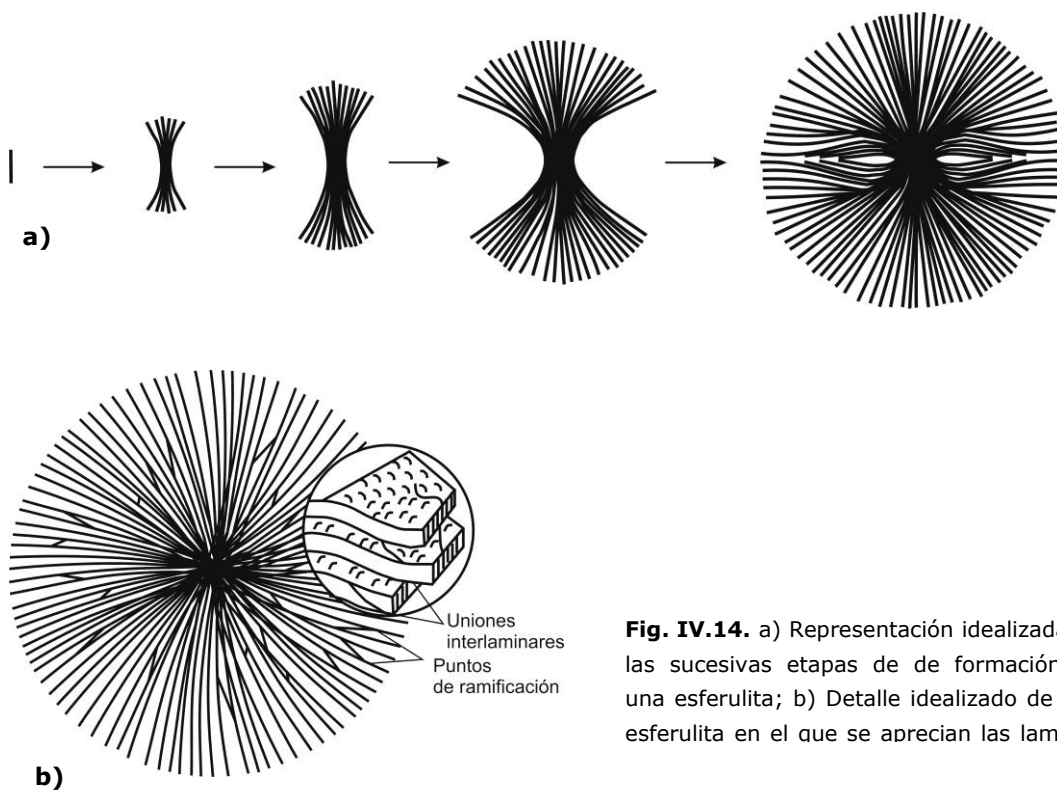


Fig. IV.14. a) Representación idealizada de las sucesivas etapas de formación de una esferulita; b) Detalle idealizado de una esferulita en el que se aprecian las lamelas

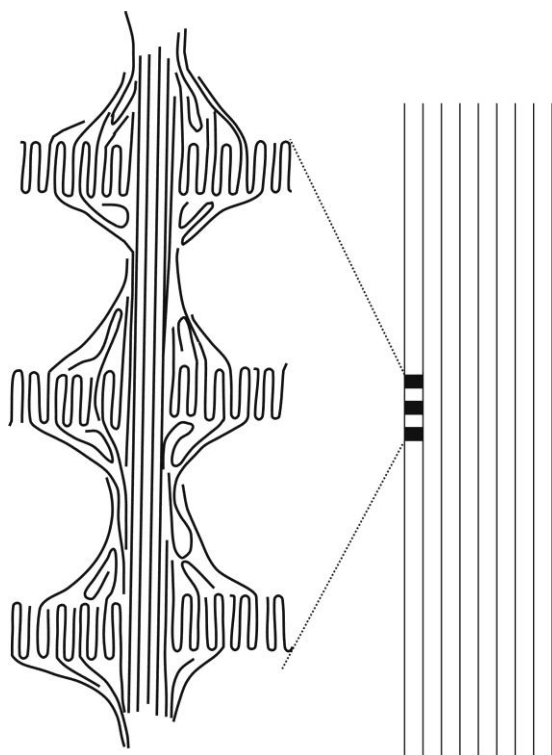


Fig. IV.15. Modelo "brocheta" que responde a la morfología fibrosa asociada al estiramiento unidireccional del polímero durante su enfriamiento

IV.2.2.2. Factores que afectan a la cristalinidad de un polímero

Como ya se ha indicado, el grado de cristalinidad de un polímero afecta a algunas de sus otras propiedades, por esta razón, resulta de interés conocer los factores que determinan esta característica.

Tanto la *configuración*⁸ como la *conformación*⁹ de un polímero influyen directamente en su capacidad de cristalizar. Obviamente, aquellos polímeros que presenten una distribución espacial regular tendrán mayor posibilidad de lograr un empaquetamiento ordenado de sus cadenas poliméricas, lo que favorece su cristalinidad.

⁸ Bajo la denominación de *configuración* se incluyen aquellas ordenaciones espaciales de átomos que sólo se pueden modificar si se rompe o se forma algún enlace químico. Es decir, la configuración de un polímero es fija y su modificación va asociada a una variación en la estructura química del polímero.

⁹ El término de *conformación* se refiere a aquellas ordenaciones que se pueden modificar por giro de los átomos alrededor de enlaces simples, por ejemplo, las uniones C - C. En estado líquido (disuelto o fundido) las cadenas poliméricas están en continuo movimiento y pueden adquirir múltiples conformaciones.

A continuación se describen los factores que influyen en esta característica.

a) Regularidad química y tipo de ramificaciones:

La capacidad de un sólido para presentar una estructura cristalina viene determinada por la existencia de una celdilla unidad bien definida que se repita en las tres direcciones del espacio.

En primer lugar hay que decir que según la existencia o no de ramificaciones en una cadena polimérica, los polímeros pueden clasificarse en: lineales, ramificados, entrecruzados y reticulados. Los polímeros lineales están formados por monómeros bifuncionales que polimerizan formando largas cadenas macromoleculares no ramificadas y ordenadas paralelamente. Los polímeros ramificados están formados por algún monómero trifuncional o se parte de un monómero que aporta la ramificación dando lugar a una macromolécula con ramificaciones laterales. Por último los polímeros entrecruzados y reticulados están formados por monómeros con funcionalidad mayor que dos o por la reacción provocada entre los grupos funcionales del prepolímero con un compuesto bifuncional o trifuncional (endurecedor). La diferencia principal entre entrecruzado y reticulado estriba en que los polímeros reticulados están compuestos por unidades tridimensionales formando redes tridimensionales, siendo casi totalmente amorfos, mientras que en los entrecruzados están formados por cadenas lineales adyacentes unidas transversalmente mediante enlaces covalentes. (Figura IV 16).

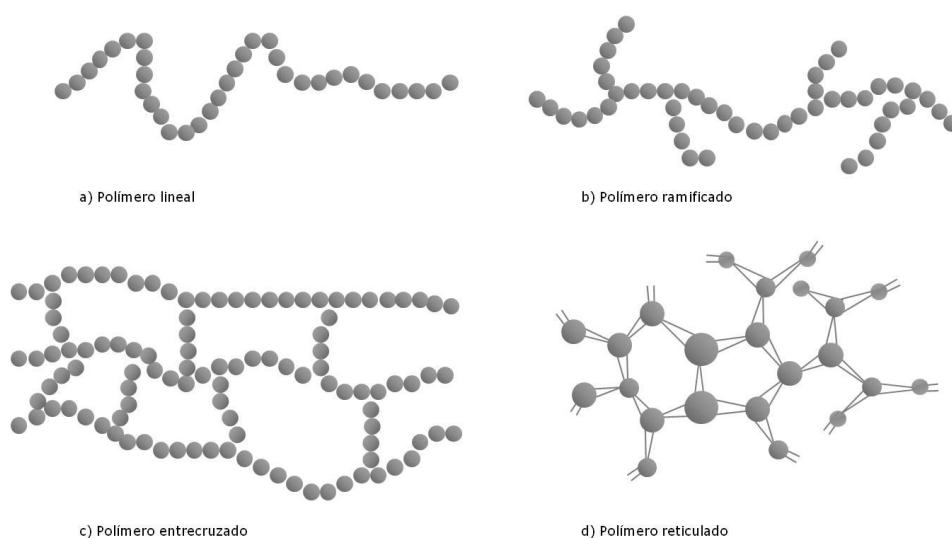


Fig. IV.16. Polímeros clasificados según su estructura. a) Lineal, b) Ramificado, c) Entrecruzada y d) Reticulada

Esta clasificación es independiente de que los polímeros sean el resultado de la unión de un solo monómero (homopolímero) o que procedan de la unión de dos o más tipos de monómeros (copolímeros) (explicado en apartado III.2.4 Copolimerización).

En cuanto a la cristalinidad de los polímeros se puede decir que los homopolímeros tienen un grado de cristalinidad mayor que los copolímeros, esto es debido a que la regularidad en la cadena es absolutamente necesaria para constituir el bloque repetitivo (celda unidad) constructor del cristal.

Asimismo, dentro de los copolímeros, aquéllos con unidades monoméricas más irregulares y libremente dispuestas (distribución al azar) tienen mayor tendencia al estado amorfo, mientras que en el caso de la copolimerización alternada y en bloque, la dificultad para cristalizar será mayor cuanto más acusadas sean las diferencias estructurales entre los comonómeros (disposición alternada) y la disparidad en la longitud de los bloques (disposición en bloque) [AREIZAGA, 2002: 272]. Igualmente, los copolímeros de injerto normalmente son amorfos. (Figura IV 17)

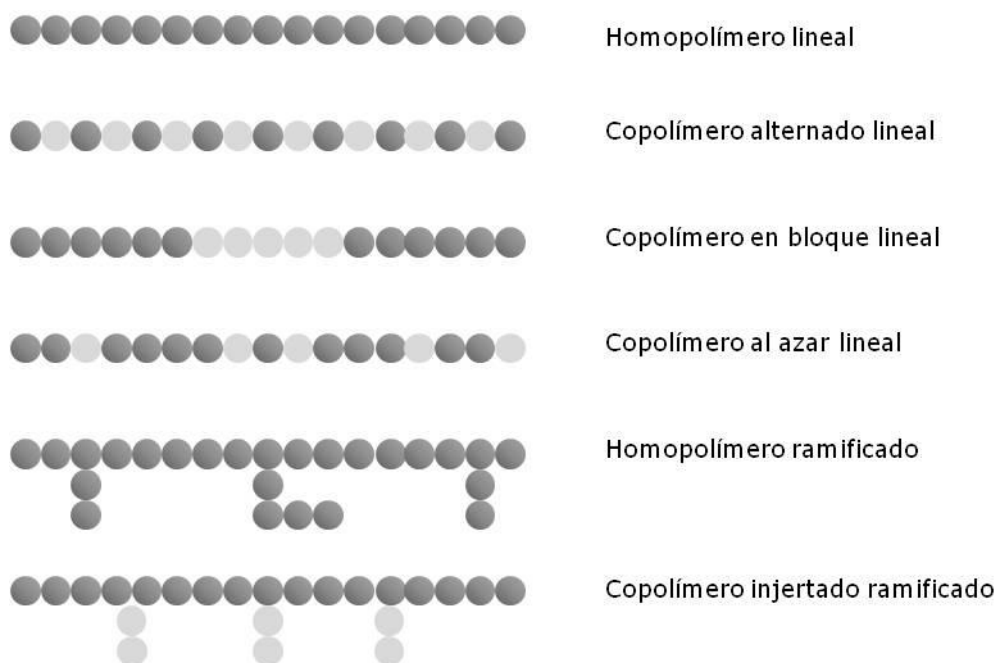


Fig. IV.17. Polímeros clasificados según la composición de las cadenas

De manera general, se puede considerar que la cristalización en los polímeros lineales es más probable que en polímeros ramificados. Esto es debido a que en una cadena lineal el empaquetamiento y aproximación de las cadenas se ve favorecido, puesto que no existen restricciones al alineamiento de las cadenas. Por el contrario, las ramificaciones interfieren en la cristalización al no poder incorporarse en el retículo cristalino y quedar así como dominios amorfos.

Un ejemplo claro de esta situación es el caso del poli (etileno) de alta densidad (HDPE) polímero de cadena lineal que alcanza un grado de cristalinidad de hasta un 90-95%, mientras que el de baja densidad (LDPE) que presenta ramificaciones, en el mejor de los casos, es del 40-50%. (Figura IV.18). En este segundo caso, la existencia de ramificaciones en las cadenas dificulta el ajuste perfecto entre ésta y el logro de una estructura cristalina [AREIZAGA, 2002: 273].

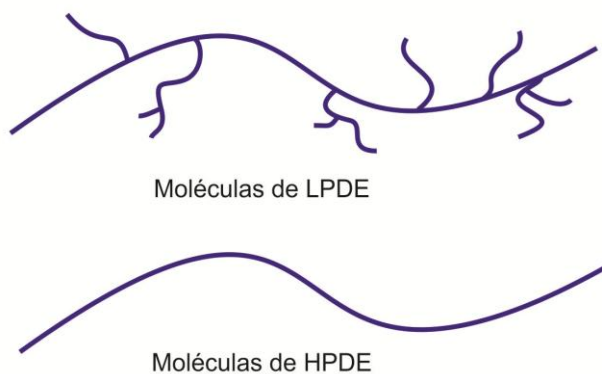


Fig. IV.18. Representación esquemática del poli(etileno) de baja densidad (LDPE) y de alta densidad (HDPE)

Cuando se trata de polímeros ramificados, el tipo de sustituyentes y su tamaño también influye directamente en la cristalinidad del polímero. Por ejemplo, la introducción de un sustituyente en el etileno, tal como el grupo fenilo (estireno) disminuye la cristalinidad. En este caso la presencia de, sustituyentes de gran tamaño dificultan el acercamiento de las cadena y por lo tanto la compactación de la estructura (Fig. IV.19), siendo esta menos cristalina.

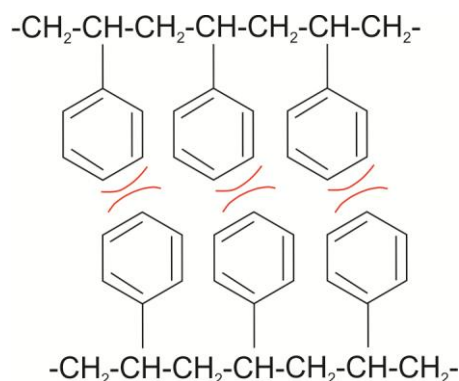


Fig. IV.19.- Cadenas de poliestireno.

Algunos polímeros vinílicos con grupos sustituyentes de gran tamaño como el poli (metacrilato de metilo) (PMMA) no cristalizan nunca debido a la distorsión que introducen los grupos laterales y la pérdida de libertad de movimientos de las cadenas.

b) Regularidad espacial

La regularidad espacial, estereoisomería o estereoquímica es un factor que favorece la cristalinidad [NICHOLSON, 1991: 45-49; RUBIO Y MORAGUES, 1990: 18-20]. Existen, fundamentalmente, tres tipos de configuraciones espaciales (Fig. IV.20):

-*Isotáctica*: los sustituyentes se disponen al mismo lado de la cadena

-*Sindiotáctica*: los sustituyentes aparecen alternativamente dispuestos a un lado y a otro de la cadena

-*Atáctica*: los sustituyentes aparecen dispuestos en la cadena al azar.

Los polímeros *isotácticos* y *sindiotácticos* cristalizan más fácilmente que los *atácticos*, debido a que la regularidad de las posiciones de los grupos laterales contribuye al proceso de ordenación de las cadenas contiguas. A esto hay que añadir, lo ya indicado anteriormente en cuanto al tamaño del sustituyente; cuanto mayor es su tamaño menor es la tendencia a la cristalización.

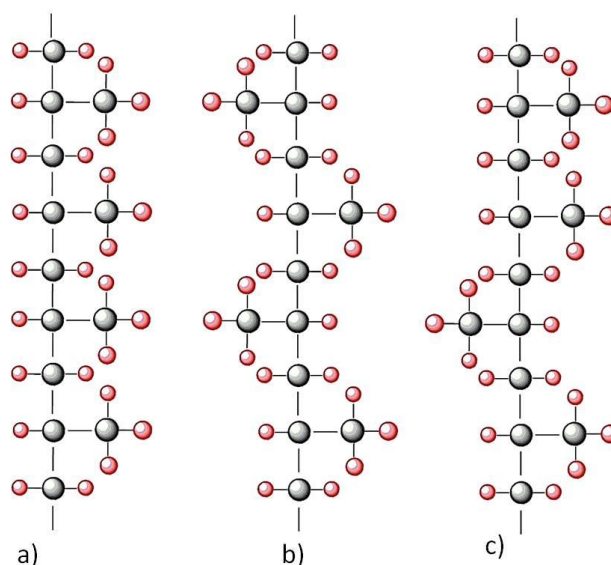


Fig. IV.20. Configuraciones espaciales del poli(propileno): a) isotáctica; b) sindiotáctica; c) atáctica

Así, en el caso de los polímeros vinílicos como, por ejemplo, el poli(estireno), las configuraciones isotáctica y sindiotáctica tienen la regularidad suficiente como para cristalizar, mientras que en el caso de la configuración atáctica esto no es posible y el polímero es amorfo (Fig. IV.21). Otro ejemplo es el polipropileno, cuya configuración isotáctica tiene un grado de cristalización del 50-60% mientras que el atáctico es amorfo. Sin embargo, existen algunas excepciones, tales como el alcohol poli(vinílico) y algunos polímeros fluorados, cuyos grupos laterales tienen aproximadamente el mismo tamaño, y, sin embargo, se acomodan en el cristal a pesar de su irregularidad estereoquímica (Fig. IV.22) [AREIZAGA, 2002: 273]

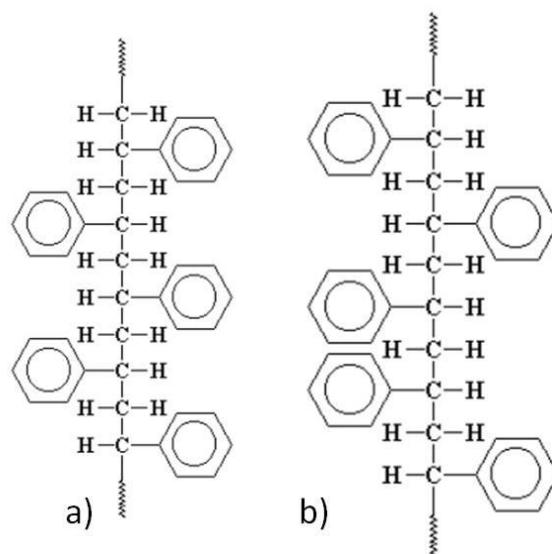


Fig. IV.21.- Configuraciones espaciales del poli(estireno): a) sindiotáctica; b) atáctica

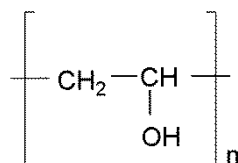


Fig. IV.22. Alcohol polivinílico

Por otra parte, cuando se trata de polímeros ramificados con dobles enlaces en su cadena principal, la configuración *trans* facilita el grado de ordenación o cristalinidad, ya que permite la aproximación y ordenación de las cadenas, mientras que la configuración *cis* no lo hace posible (Fig. IV.23). Un ejemplo es el caucho natural (polímero amorfo), que responde a una configuración *cis* del 1, 4 poliisopreno y la guta percha (polímero cristalino) con una configuración *trans* del 1,4 poliisopreno; ambos polímeros difieren en propiedades de elasticidad y rigidez entre otras, siendo el caucho más elástico y menos rígido que la gutapercha.

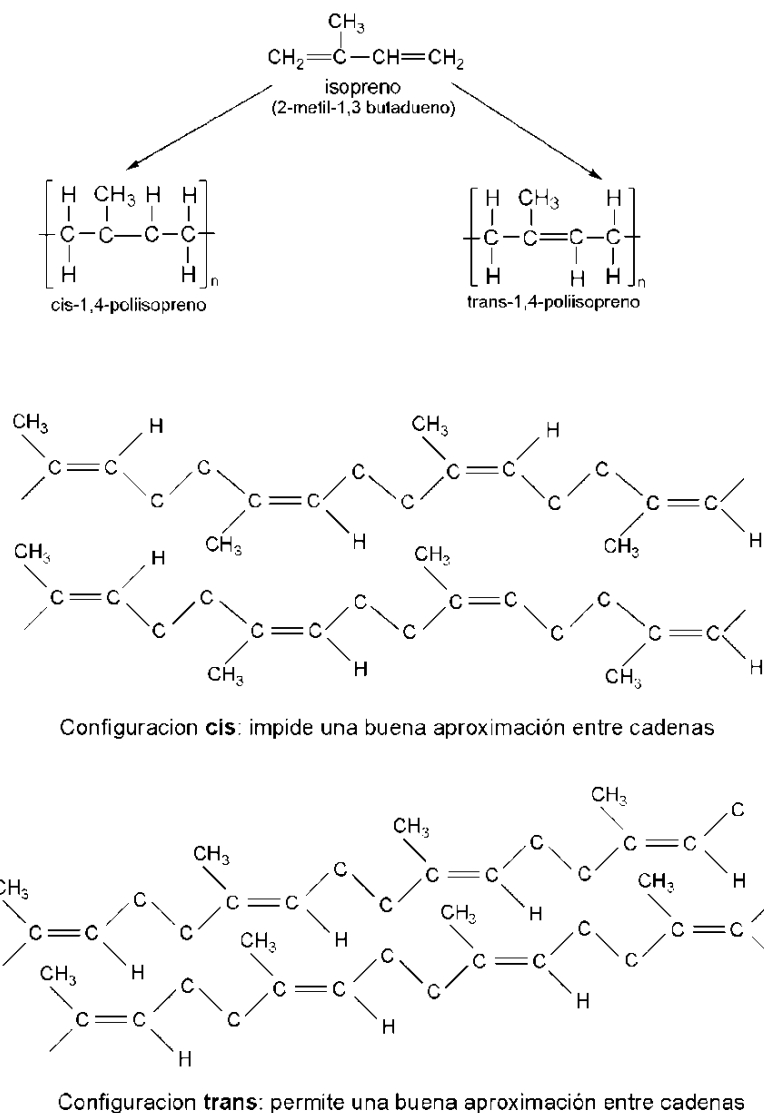


Fig. IV.23. 1,4 poli(isopreno). Configuraciones *cis* (caucho natural) y *trans* (guta percha)

c) Flexibilidad de las cadenas

Un factor importante es la flexibilidad de la cadena principal, es decir la capacidad de giro de los enlaces. Las cadenas flexibles cristalizan más fácilmente que las que poseen esqueleto rígido; sin embargo, las segundas desarrollan campos electrostáticos más intensos que mantienen la estructura cristalina una vez que ésta se ha alcanzado.

La flexibilidad de la cadena principal y de las ramificaciones está condicionada por la estructura química del esqueleto y por el tamaño y forma del sustituyente, respectivamente. Así, los enlaces tipo σ , especialmente las uniones C – C, C – O, C – N, Si – O, que aparecen en la estructura de la cadena principal o esqueleto de muchos polímeros, favorecen la capacidad de giro; por el contrario, la presencia de anillos aromáticos, impide la rotación de la cadena, al igual que la presencia de sustituyente cortos y voluminosos [RUBIO, MORAGUES, 1990: 21]

d) Fuerzas Intermoleculares.

Las fuerzas intermoleculares tienen un papel decisivo en el modo de empaquetamiento de las cadenas, puesto que éstas se colocan de modo que los grupos funcionales estén a distancias adecuadas para que la interacción entre las mismas sea máxima. Lógicamente, en estructuras cristalinas las fuerzas intermoleculares serán más intensas.

Asimismo, la presencia de grupos polares entre los que se puedan establecer puentes de hidrógeno, como es el caso de las poliamidas, hace que se incremente la cristalinidad (Fig. IV.24). Por el contrario, la incorporación de plastificantes al polímero durante su procesado, hace que la intensidad de las fuerzas intermoleculares disminuya y por lo tanto la cristalinidad.

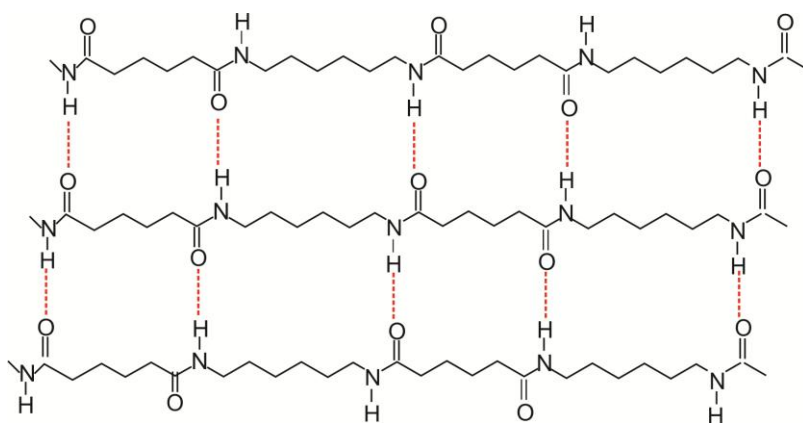


Fig. IV.24. Nylon 6,6. Los oxígenos del grupo carbonilo y los hidrógenos de la amida forman puentes de hidrógeno

e) *Mecanismo de cristalización*

El proceso de cristalización de un polímero se puede llevar a cabo a través de diferentes mecanismos, a los que ya se ha hecho referencia al explicar las diferentes teorías existentes en torno a la cristalización de los polímeros (apartado IV.2.2.1). Estos mecanismos se describen brevemente en los siguientes párrafos.

-Cristalización durante el proceso de polimerización: el proceso tiene lugar durante la propia reacción de polimerización. El resultado son cristales macroscópicos bien formados que van creciendo a medida que crece la cadena polimérica. Estos cristales desaparecen durante el procesado.

-Cristalización por solidificación del polímero fundido: los cristales se forman por enfriamiento de la masa polimérica fundida. Las primeras estructuras que se generan son las esferulitas, estructura más o menos ordenadas que están inmersas en una matriz amorfa. Como se ya se indicado, se trata de agregados de cristales individuales que se disponen en forma radial; cada cristal es una lamela similar a la que se forma cuando se parte de una disolución diluida del polímero (Véase Fig. IV.14).

Este tipo de cristalización tiene mayor interés práctico pues el procesado de los polímeros se realiza a partir del material fundido. Sin embargo, teniendo en cuenta que durante el proceso de cristalización la libertad de movimientos de las largas cadenas del polímero va disminuyendo, cuanto más lento sea el enfriamiento mayor será el grado de cristalización. Esto es debido a que si se dan estas condiciones las cadenas enmarañadas y situadas al azar en el líquido viscoso tienen tiempo suficiente para moverse y alinearse, asumiendo una configuración ordenada.

Por tanto, el grado de cristalinidad de un polímero depende de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación.

- Cristalización a partir de una disolución: cuando se parte de disoluciones muy diluidas de polímeros y en caliente y su enfriamiento se produce lentamente, es posible que se formen monocristales de morfología laminar. Como ya se ha visto, el modelo lamelar de cristalización de polímeros se fundamenta en el estudio de este proceso. Al igual que en el caso de la cristalización por solidificación, el grado de cristalización aumenta cuanto menor es la velocidad de enfriamiento de la disolución polimérica.

- *Cristalización por estiramiento*: cuando un polímero es sometido a estiramiento en una determinada dirección se fuerza a la orientación de sus cadenas. Este efecto se puede ejercer durante su solidificación, a partir de un fundido o de una disolución. También se puede aplicar sobre el polímero sólido, tal es el caso de láminas u hojas, por ejemplo de poli (etilentereftalado). Este tipo de cristalización, los cristales están orientados, por esta razón, estos materiales son transparentes [NICHOLSON, 1991: 49-50]

- *Recocido*: cuando un polímero de estructura amorfa se justo por debajo de la temperatura de fusión se proporciona la activación térmica necesaria para la nucleación y crecimiento de cristales.

En la tabla IV.1 se resumen como afectan los distintos factores estudiados sobre la cristalinidad.

Tabla IV.1- Factores que afectan a la cristalinidad

Factores que favorecen la cristalinidad	Factores que disminuyen la cristalinidad
-Regularidad	-Ramificaciones voluminosas
-Simetría	-Sustituyentes voluminosos
-Estructuras rígidas	-Flexibilidad
-Alta Intensidad de Fuerzas intermoleculares	-Plastificantes
-Velocidad de enfriamiento lento	-Rapidez en el enfriamiento
-Grado de polimerización bajo	-Grado de polimerización alto (cadenas largas)
-Recocido (calentamiento de polímero amorfo)	

Por último cabe resaltar la influencia de la cristalinidad en las propiedades mecánicas, los polímeros cristalinos, como todos los sólidos cristalinos, son duros, resistentes y tenaces. Hay que tener en cuenta que la existencia de defectos lineales como dislocaciones, permite la deformación plástica del material, además hay que tener en cuenta que éstos polímeros presentan además zonas amorfas cuyo

comportamiento mecánico es bien diferente y que además en ellas este comportamiento depende de su temperatura de transición vítrea (T_g).

De manera general, el aumento de la resistencia y rigidez del material es una consecuencia de la cristalinidad, por ejemplo el poli (propileno) isotáctico (alto grado de cristalinidad) es un material polimérico con mayor resistencia que el polipropileno atáctico (amorfo) [SMITH, 1998]

IV.2.3. PROPIEDADES MECÁNICAS.

Las aplicaciones prácticas de muchos materiales poliméricos están determinadas por sus propiedades mecánicas, especialmente en aquellos casos en los que sus usos van a ser estructurales o de aislamiento a las vibraciones y al impacto (embalaje y transporte de objetos).

Existe una amplia variedad de materiales poliméricos en lo que respecta a sus propiedades mecánicas. Esto es debido a su diversidad en cuanto a su estructura química, tamaño molecular, temperatura de transición vítrea y grado de cristalinidad, a lo que hay que añadir el tipo de procesado, así como los aditivos y cargas que pueden contener. Por otra parte, hay que considerar que la temperatura y el tiempo también influyen de manera significativa en estas propiedades.

A su vez estas propiedades se definen y evalúan a partir de cierto tipo de ensayos, todos ellos perfectamente normalizados, para cuyo desarrollo e interpretación es necesario considerar una serie de parámetros físicos, algunos de los cuales se definen a continuación [NICHOLSON, 1991: 104-105].

Tensión o esfuerzo (σ): fuerza aplicada por unidad de área de sección del material ensayado. Se mide en N/m^2 y en Pascales (Pa), siendo $1\text{Pa} = 1 \text{ N/m}^2$. Los resultados de los ensayos mecánicos aplicados a materiales reales se suelen dar en MPa ($1\text{Mpa}=10^6\text{Pa}$)

Deformación, también designada como *elongación* (ε): se define como la relación entre el aumento de longitud de la muestra ensayada y su longitud original. Esta deformación (elongación) se produce como consecuencia de la aplicación de una tensión deformadora. Es un parámetro adimensional y se expresa en tanto por ciento (%).

Módulo de Young o módulo de elasticidad (E): se define como la relación entre la tensión y la deformación ($E=\sigma/\epsilon$), por tanto, tiene las mismas dimensiones que la tensión. Sin embargo, este parámetro es característico de cada material y, en consecuencia, puede ser considerado como una propiedad mecánica.

IV.2.3.1. Diagrama tensión-deformación

La relación existente entre los parámetros anteriores queda recogida en el diagrama o curva Tensión-Deformación que se obtiene experimentalmente, mediante la aplicación del correspondiente ensayo normalizado (Véase apartado V.2.5). El estudio detallado de este diagrama permite caracterizar el comportamiento mecánico de los materiales y definir algunas de sus propiedades mecánicas. En la figura IV.25 se muestra un diagrama idealizado en el que se pueden distinguir diferentes zonas, cada una de las cuales aporta un cierto tipo de información sobre el comportamiento de un material hipotético.

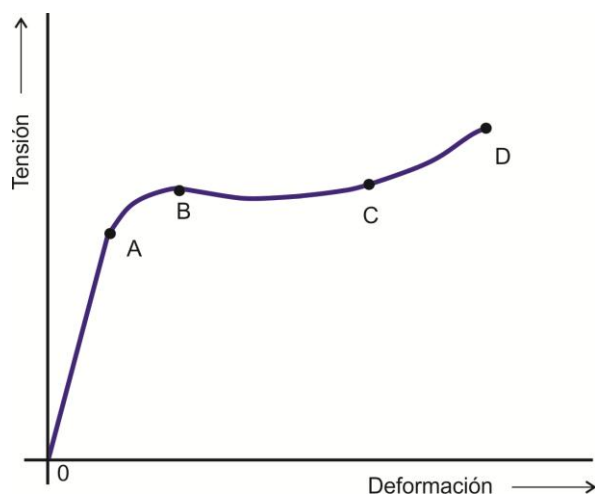


Fig. IV.25. Diagrama idealizado Tensión - Deformación

El primer tramo del diagrama (curva OA) muestra una proporcionalidad lineal entre la tensión o el esfuerzo aplicado y la deformación o elongación provocada. Es decir, en este tramo el material se comporta siguiendo la ley de Hooke, según la cual, el esfuerzo y la deformación están relacionadas a través de una constante de proporcionalidad, el módulo de Young (E):

$$\sigma = E \cdot \epsilon; \quad E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \text{Ec. IV.5}$$

Hay que señalar que a partir del valor del módulo de elasticidad o módulo de Young (E), los materiales plásticos se clasifican en duros o blandos, según que el valor de este módulo sea alto o bajo, respectivamente.

Además, a lo largo de este tramo el material tiene un *comportamiento elástico*, es decir, recupera sus dimensiones originales, cuando cesa la acción de la tensión deformadora.

Sin embargo, en el tramo AB ya no hay proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación, aunque el material todavía se comporta como elástico, es decir, la deformación desaparece totalmente al cesar el esfuerzo.

Para entender las razones del comportamiento elástico del material hay que observar en detalle los tramos OA y AB. Resulta evidente que las deformaciones provocadas hasta alcanzar el punto A son relativamente pequeñas. Estas deformaciones se pueden asociar al alargamiento de los enlaces existentes entre los átomos de las moléculas del polímero. Este tipo de deformación es instantánea y completamente recuperable, puesto que no hay desplazamiento de unas moléculas respecto a otras (Fig.IV.26a). Sin embargo, la deformación que tiene lugar entre los puntos A y B es consecuencia del "estiramiento" de aquellas moléculas que se encuentran enrolladas sobre sí mismas; en este caso tampoco hay desplazamiento de unas moléculas respecto a otras, por lo que la deformación es recuperable, aunque este efecto no es instantáneo (Fig.IV.26b).

Volviendo a la figura IV.25, se aprecia que a partir del punto B, la deformación provocada es muy acusada mientras que el aumento de la tensión aplicada para provocar este efecto es muy bajo. Además, a partir del punto B la deformación deja de ser elástica, por lo que este punto recibe el nombre de *límite elástico* o *punto de fluencia*. Asimismo, los esfuerzos y deformaciones correspondientes a este punto reciben el nombre de *esfuerzo o tensión límite* y *deformación límite*, respectivamente.

Las deformaciones que tienen lugar por encima del límite elástico dejan de ser recuperables, debido a que son consecuencia del deslizamiento de unas moléculas respecto de otras (Fig.IV.26c). Las moléculas que se han desplazado no pueden volver a su posición original, por lo que la deformación es irreversible. En este caso el material ya no tiene un comportamiento elástico sino *plástico*. Como se puede apreciar en el diagrama Tensión-Deformación (Fig.IV.25), el tramo BC es aproximadamente horizontal como consecuencia de que el material se vuelve *dúctil* y, por tanto, fluye con un mínimo aumento del esfuerzo aplicado. Después del punto C, puede ocurrir que para seguir deformando el material haya que aplicar un esfuerzo algo mayor; esto es debido a que el material puede haber sufrido un ligero reforzamiento. El punto final D corresponde al momento en que el material rompe y el esfuerzo al que esto tiene lugar es el *esfuerzo o tensión de rotura o de fractura*¹⁰ y la correspondiente deformación que se alcanza en este punto se designa *alargamiento a la rotura o a la fractura*.

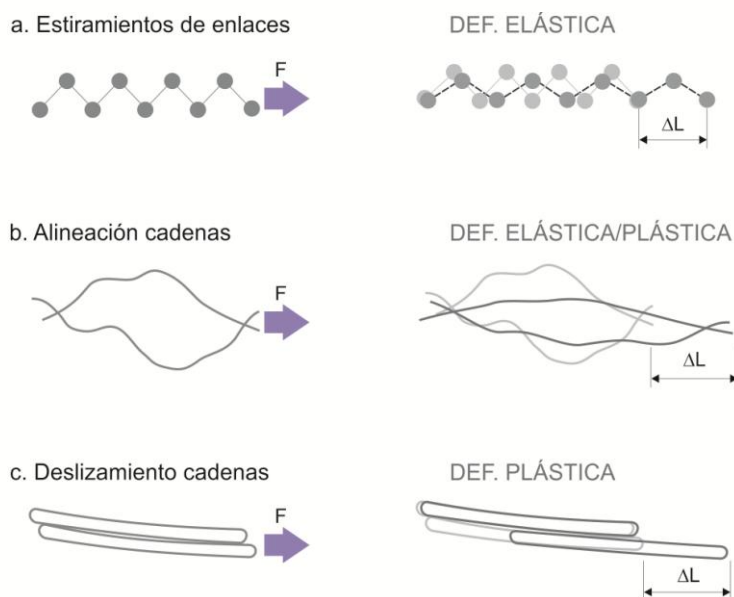


Fig. IV.26. Mecanismos de deformación de los materiales poliméricos al ser sometidos a un esfuerzo o tensión deformadora

¹⁰ De manera frecuente se utiliza el término de fractura.

El diagrama Tensión - Deformación proporciona también información sobre la *dureza* y la *resistencia* del material. La dureza es una medida de la energía que éste es capaz de absorber antes de romper, y corresponde al área bajo la curva antes de llegar a la tensión de rotura, mientras que la resistencia coincide con la tensión o esfuerzo de rotura Fig. IV.27.

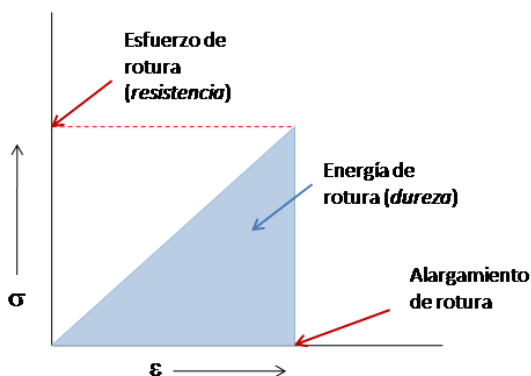


Fig. IV.27. Diagrama Tensión -Deformación. Medida de la dureza y resistencia de un material

En la figura IV.28 se representa el diagrama de tres tipos de materiales poliméricos, en relación a sus propiedades de dureza y resistencia (LOKENS GARD, 2010: 80-81). El diagrama (a) corresponde a un material resistente, ya que es necesario aplicar una tensión elevada para romperlo, sin embargo, no es duro, puesto que el área bajo la curva es pequeña. El diagrama (b) representa un material en el que la tensión de rotura es baja y el área bajo la curva es pequeña. Este material estaría dentro de la categoría de débil y blando (Fig. IV.28b). Por último, el diagrama (c) corresponde a un material en el que tanto la tensión de rotura como el área bajo la curva son elevados. La elevada resistencia de este último material se relaciona con su capacidad de disipar la energía mediante el desplazamiento relativo de sus cadenas poliméricas y su consiguiente deformación (alargamiento).

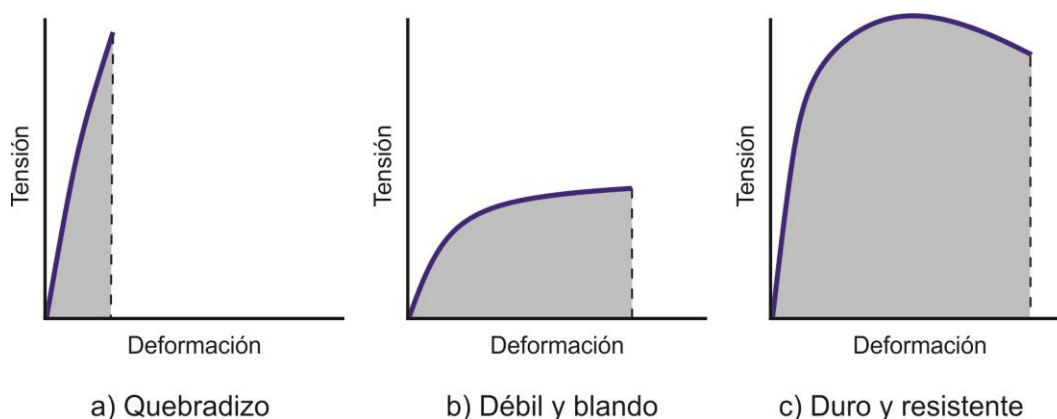


Fig. IV.28. Tipos de materiales poliméricos según sus propiedades de dureza y resistencia

Otra información interesante aportada por este diagrama se refiere al tipo de *fractura o rotura*. Según sea ésta, dentro del contexto del estudio de materiales poliméricos y de la ingeniería de materiales se distinguen dos categorías [NICHOLSON, 1991:105-108; SMITH, 1998: 393-394]

- Material *frágil o quebradizo*: es aquel que rompe bruscamente y el alargamiento que experimenta antes de romper es mínimo (Fig. IV.28a)
- Material *dúctil o resistente*: la deformación experimentada por el material antes de romper es muy acusada (Fig. IV.28c). En la figura IV.29 se muestran las modificaciones experimentadas por una probeta de una material dúctil o resistente al someterse a un ensayo de tracción, en este caso, se aprecia un evidente alargamiento y un marcado estrechamiento de su parte central

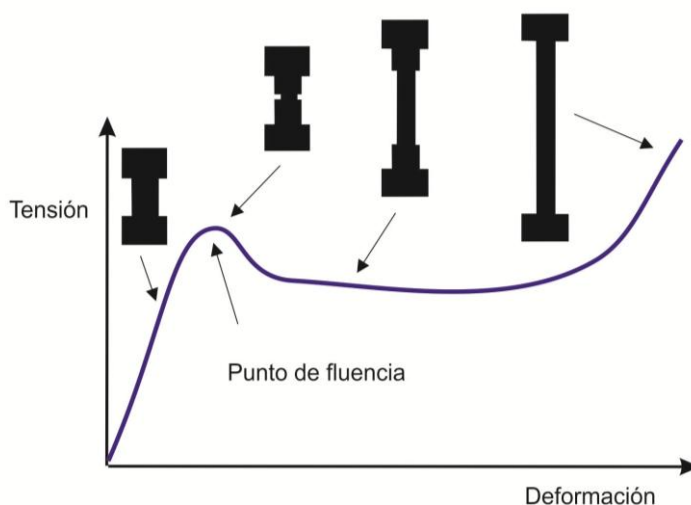


Fig. IV.29. Diagrama Tensión - deformación y Modificaciones experimentadas por la probeta de un material dúctil (o resistente) al ser sometida al ensayo de tracción

Los comportamientos descritos corresponden a situaciones extremas que coinciden con las características de ciertos polímeros, tal es el caso del poli (estireno), como ejemplo de un plástico quebradizo, y el poli (etileno) como ejemplo de un plástico dúctil. Sin embargo existen múltiples situaciones intermedias que llevan a la necesidad de una clasificación más amplia en la que se debe considerar el conjunto de la información aportada por el diagrama Tensión - Deformación, es decir, los valores de: módulo de elasticidad, tensión límite o de fluencia, tensión de rotura o de fractura y alargamiento de rotura o fractura. Atendiendo a estos aspectos los materiales poliméricos se clasifican en cinco grandes categorías, que se representan en la figura IV.30 y cuyas características generales se recogen en la Tabla IV. 2. [CARSWELL, NASON, 1994; BILLMEYER, 1978: 130-131].

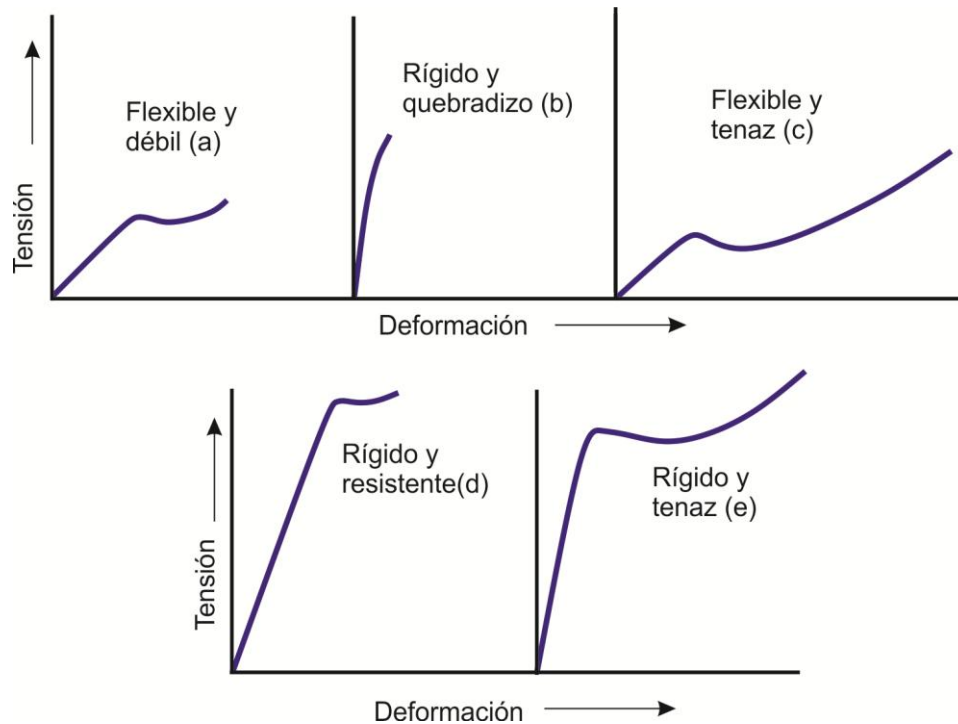


Fig. IV.30. Clasificación de los materiales poliméricos según sus diagramas tensión-deformación

Tabla IV.2. Clasificación de los materiales polimérico según las características generales de los diagramas de tensión-deformación

Tipo de polímero	Módulo de elasticidad	Punto de fluencia	Tensión de rotura	Alargamiento de rotura	Ejemplos
Flexible, débil	Bajo	Baja	Baja	Moderado	Poli(isobutileno)
Rígido, quebradizo	Elevado	Poco definido	Moderado	Bajo	Poli(estireno)
Flexible, tenaz	Bajo	Baja	Elevada	Elevado	Poli(cloruro de vinilo) plastificado
Rígido, resistente	Elevado	Elevada	Elevado	Moderado	Poli(cloruro de vinilo) rígido
Rígido, tenaz	Elevado	Elevada	Elevado	Elevado	Copolímeros ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno)

IV.2.3.2. Efecto del tiempo, la temperatura y el grado de cristalinidad sobre las propiedades mecánicas

Como ya se ha indicado, el comportamiento mecánico de los materiales poliméricos, al igual que en el caso de los restantes materiales, depende del tiempo, es decir, de la velocidad de aplicación del esfuerzo o tensión. Concretamente, aumentando la velocidad de aplicación del esfuerzo un material flexible y débil puede transformarse en un material rígido y resistente (Fig. IV.31)

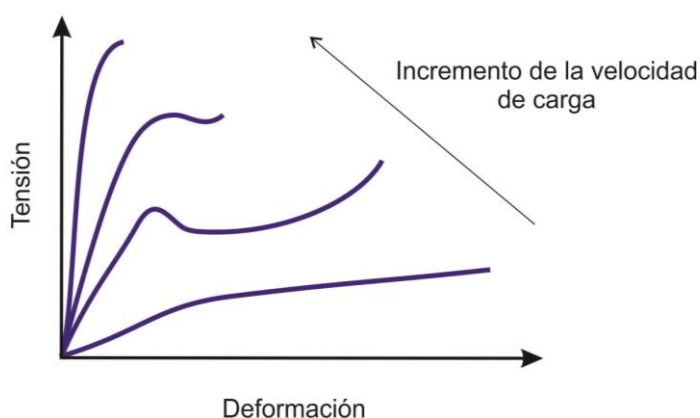


Fig. IV.31. Efecto de la velocidad de aplicación del esfuerzo sobre las propiedades mecánicas

Igualmente la temperatura tiene un efecto muy significativo en las propiedades mecánicas. Concretamente los materiales poliméricos son muy sensibles a los cambios de temperatura, cuando éstos se producen dentro de intervalos próximos a la temperatura ambiente.¹¹ Las condiciones de temperatura afectan a los diagramas de Tensión - Deformación y a los valores del módulo de elasticidad (E) [CALLISTER, 2007: 525-526, 529-531].

Así, en la figura IV.32 se pone de manifiesto la modificación de las propiedades mecánicas del poli (metacrilato de metilo) al variar la temperatura. Los diagramas

Tensión-Deformación obtenidos a distintas temperaturas, todas ellas dentro del rango de 4 a 60°C, demuestran que a medida que ésta aumenta se produce una disminución significativa del módulo de elasticidad y de la tensión de fractura (es decir de la

¹¹ Este efecto es mucho más importante en los materiales poliméricos que en el caso de otros tipos de materiales (cerámicos, metales, aleaciones, pétreos)

resistencia) y este efecto va acompañado de un incremento de la ductilidad del material.

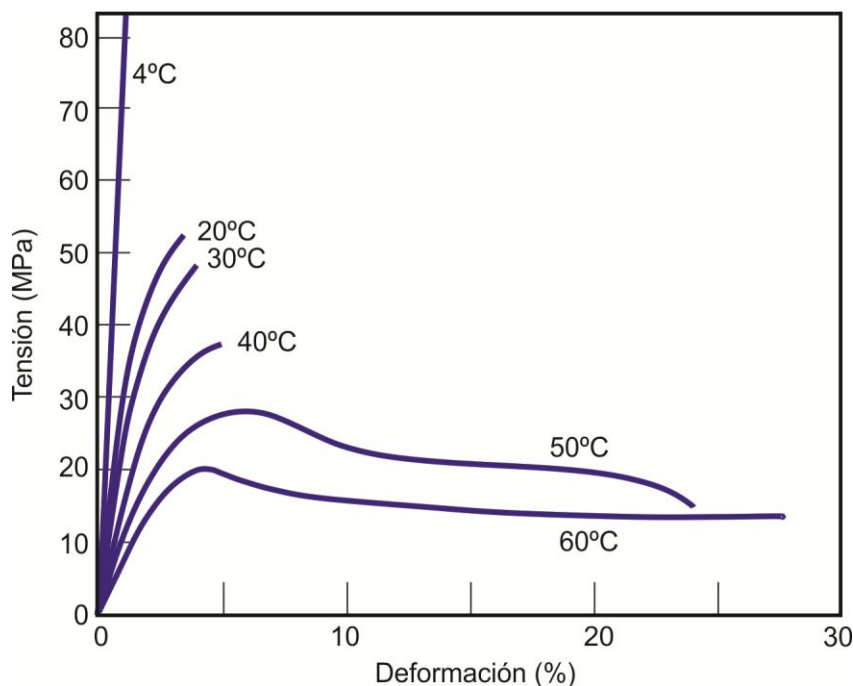


Fig. IV.32. Diagramas Tensión-Deformación del poli (metacrilato de metilo). Influencia de la temperatura sobre las propiedades mecánicas.

Asimismo, en la figura IV.33 se puede apreciar la variación del módulo de elasticidad o módulo de Young (E) con la temperatura. En la curva resultante de la representación del logaritmo de este módulo ($\log E$) frente a la temperatura (T), se pueden establecer cuatro zonas, que su vez definen tres tipos de comportamiento:

- *Zona vítrea (a)*: caracterizada por un elevado valor del módulo de Young. Esta zona está asociada a un comportamiento quebradizo (o vítreo) debido a un impedimento de la movilidad de las cadenas poliméricas, puesto que la energía térmica asociada a estas temperaturas resulta insuficiente para activar estos movimientos.
- *Zona de transición vítrea (b)*: se produce una caída brusca del módulo de Young. En esta zona se permiten ciertos movimientos moleculares por lo que la deformación producida por un mismo esfuerzo es mucho mayor que en la zona vítrea. El punto medio de esta recta corresponde al valor de la temperatura de transición vítrea.

- *Zona elástica (c)*: en esta zona el material se comporta como un sólido elástico. Sólo está presente en los polímeros termoplásticos de elevada masa molecular y en los de estructura entrecruzada. Cuando se trata de polímeros termoplásticos de baja masa molecular, esta zona no existe y el material pasa directamente a la *zona de fluencia*.

En la zona elástica la temperatura alcanzada no suministra suficiente energía térmica para que existan movimientos traslacionales de las cadenas por lo que, si éstas son largas (alto peso molecular del material), se producen "enganches" entre ellas que actúan como entrecruzamientos (propios de los sólidos elásticos o elastómeros). La presencia de núcleos cristalinos también favorece la creación de estos puntos de entrecruzamiento.

- *Zona de fluencia (d)*: se produce una brusca disminución del módulo de Young. En esta zona el movimiento molecular es tan grande que los entrecruzamientos no pueden impedir el flujo del material y consecuentemente el material funde.

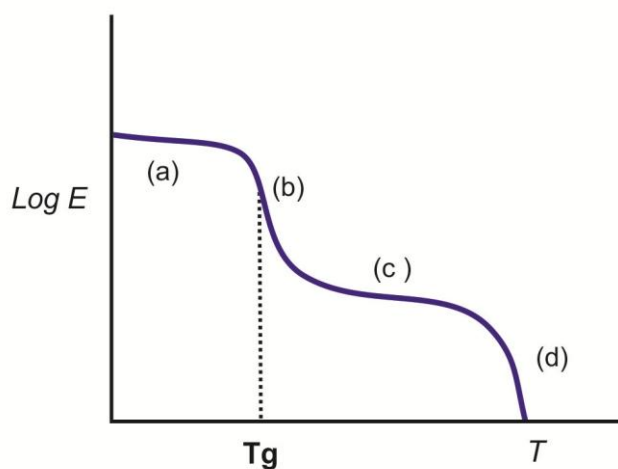


Fig. IV.33. Diagramas idealizado de la variación del módulo de Young (E) con la temperatura (T)

Hay que señalar que, además de la temperatura, el grado de cristalinidad y el peso molecular también influyen en el módulo de elasticidad de los materiales poliméricos y, por tanto en sus propiedades mecánicas (Fig. IV 34 y IV.35)

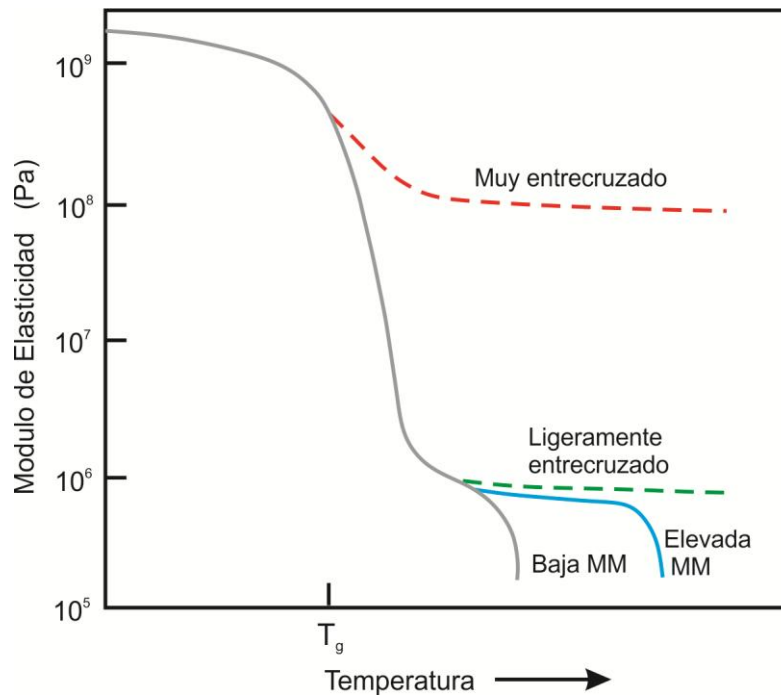


Fig. IV.34. Diagrama idealizado de la variación del módulo de Young (E) con la temperatura (T). Efecto del entrecruzamiento y de la masa molecular

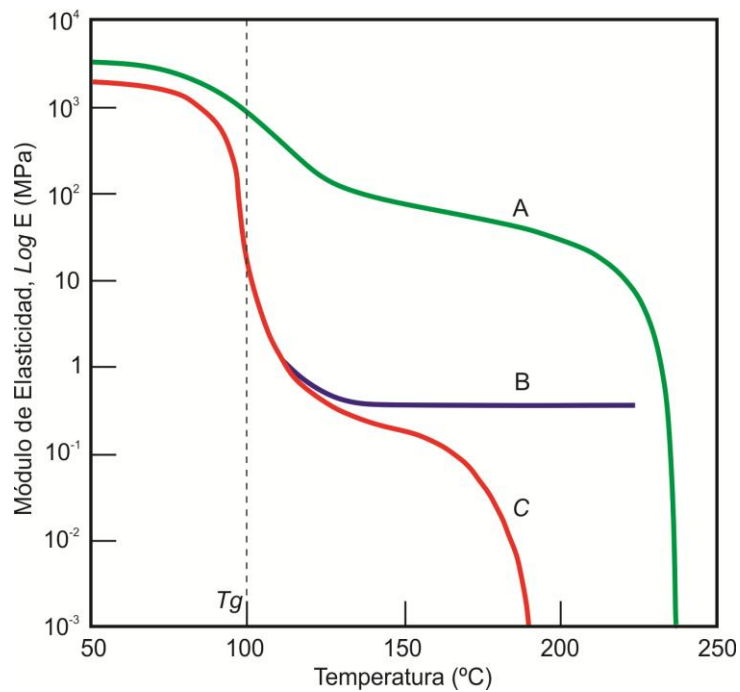


Fig. IV.35. Poli(estireno) cristalino (A), poli (estireno) de estructura tridimensional (B) y poli(estireno) amorfo (C). Diagrama idealizado de la variación del módulo de Young (E) con la temperatura (T). Efecto del entrecruzamiento y de la masa molecular

La figura IV. 35 presenta una gráfica de la variación del módulo de E con la temperatura del poli(estireno) en su variedad amorfa, cristalina y con estructura tridimensional (ligeramente entrecruzado).

En el poli(estireno) cristalino (configuración isotáctica) (A) se observa un lento y progresivo descenso del módulo E con el aumento de la temperatura hasta la brusca caída correspondiente a la zona de fluencia, mientras que en el polímero amorfo (C) se observa un descenso brusco del módulo E en la zona de transición vítrea.

En la curva correspondiente al poli(estireno) de estructura tridimensional (B), a valores de temperatura por encima de T_g , el módulo E mantiene un valor intermedio (constante) pues, aunque los tramos de cadena entre dos puntos de unión (enlaces intermoleculares) puedan moverse, estos movimientos nunca serán grandes, además a partir de la T_g no hay un descenso del módulo E. Estos polímeros mantienen su rigidez a temperaturas bastante elevadas debido a sus fuertes enlaces intermoleculares [TOBOLSKI, 1960].

IV.2.4. PROPIEDADES TÉRMICAS

Las propiedades térmicas de los polímeros tienen relación directa con su clasificación tecnológica (termoplástico, termoestable y elastómero), con su procesado y sus aplicaciones. Bajo esta clasificación se incluyen todas aquellas relacionadas con el comportamiento de los polímeros frente a la acción del calor. De manera general, el aumento de temperatura induce un incremento de la movilidad de sus moléculas y, por tanto, una modificación de sus propiedades mecánicas, propiedades ópticas y densidad, entre otras. Este apartado se referirá a las propiedades térmicas relacionadas con la expansión térmica y las transiciones térmicas de los polímeros.

La *expansión térmica* informa sobre el comportamiento del material polimérico cuando es sometido a variaciones de temperatura, bien sea a dilatación originada por un proceso de calentamiento o contracción provocada por un enfriamiento.

Las *transiciones térmicas* constituyen un comportamiento muy peculiar de los polímeros. Como se ha visto en el apartado IV 2.3.2, los polímeros pueden presentar una estructura amorfa o cristalina, si bien en este último caso es más apropiado hablar de grado o porcentaje de cristalinidad. El tipo de transiciones térmicas y sus valores dependerán de la estructura química del polímero y de su porcentaje de cristalinidad. Estas transiciones son la temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_f).

IV.2.4.1. Expansión térmica

Esta propiedad está relacionada con las modificaciones dimensionales del material, bien sean volumétricas o lineales. A su vez, estos cambios dimensionales tienen relación con los coeficientes de expansión volumétrica y lineal, respectivamente.

Así, por ejemplo, si un polímero presenta un volumen (V_0) a la temperatura T_0 , y al aumentar la temperatura hasta un valor T , adquiere un Volumen V , la relación entre ambos volúmenes será:

$$V = V_0 [1 + \alpha (T - T_0)] \quad \text{Ec. IV.6}$$

siendo α el coeficiente de expansión volumétrica del polímero. Este coeficiente se expresa en unidades de temperatura (K^{-1} o $^{\circ}C^{-1}$).

Del mismo modo, si se considera el cambio longitudinal, la relación entre las longitudes inicial (L_0) y final (L) a las temperaturas T_0 y T , vendrá expresado por la siguiente ecuación:

$$L = L_0 [1 + \alpha' (T - T_0)] \quad \text{Ec. IV.7}$$

y, en este caso, α' es el coeficiente de expansión lineal del polímero que, al igual que en el caso anterior, se expresa en unidades de temperatura (K^{-1} o $^{\circ}C^{-1}$).

El coeficiente de expansión lineal de materiales plásticos varía entre $50 \cdot 10^{-6}$ y $300 \cdot 10^{-6} (^{\circ}C)^{-1}$ y este rango es muy superior al que corresponde a los metales [$5 \cdot 10^{-6}$ y $25 \cdot 10^{-6} (^{\circ}C)^{-1}$] o cerámicos [$0,5 \cdot 10^{-6}$ y $15 \cdot 10^{-6} (^{\circ}C)^{-1}$] [SASHOUA, 2008: 108]. En la Tabla IV.3 se recogen algunos valores.¹²

El valor de estos coeficientes varía en función de la composición del polímero. Los polímeros de estructura lineal y ramificada presentan coeficientes de expansión térmica más elevados que los de estructura entrecruzada, mientras que los elastómeros son los que poseen los coeficientes más bajos.

¹² Datos tomados de <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/06/propiedades-termicas.html> [Fecha de consulta 08/02/2015]

El tipo de enlace existente entre cadenas también influirá en el valor del coeficiente de dilatación térmica. Así, los termoplásticos de estructura lineal con fuerzas de enlace entre cadenas débiles (Van der Waals), como por ejemplo el polietileno, presentan los mayores valores de coeficientes de dilatación, mientras que los que están unidos mediante enlaces por puentes de hidrógeno, que son los enlaces intermoleculares más fuertes, presentan coeficientes de dilatación más bajos; por ejemplo, este es el caso de las poliamidas.

Las modificaciones dimensionales, tanto en volumen como en longitud, producidas por variaciones de temperatura son de especial interés en materiales compuestos o laminados. En estos casos los valores de los coeficientes de dilatación de los materiales que se encuentran en contacto deben ser del mismo orden.

Tabla IV.3. Coeficiente de dilatación lineal de diferentes materiales

Material	Coeficiente de dilatación lineal térmica [$(^{\circ}\text{C})^{-1} \cdot 10^{-6}$]
Madera	5.5
Acero	10.8
Aluminio	23.5
Fenol-formaldehído	30-45
Poli(etileno)	110- 150
Poli(estireno)	60-80
Poli (metil metacrilato)	54-110
PVC	190-200
PTFE	50-100
Poliamidas	90-108
Siliconas	8-60

IV.2.4.2. Temperatura de Transición vítrea (T_g)

Desde el punto de vista termodinámico, se pueden definir transiciones térmicas de primer orden y de segundo orden. Las de primer orden van acompañadas de una modificación en el calor latente, mientras que las de segundo orden se producen sin modificación en el calor latente. La temperatura de fusión (T_m o T_f) es una transición térmica de primer orden, mientras que la temperatura de transición vítrea (T_g) es una transición de segundo orden.

En la figura IV.36 se representa la relación entre la cantidad de calor suministrado a un polímero (Q) (a velocidad constante) y la temperatura (T)

alcanzada. En la primera parte de la curva se aprecia que la relación entre ambas variables es lineal, siendo la pendiente de la recta la *capacidad calorífica* del polímero, es decir, la cantidad de calor necesario para aumentar un grado centígrado la temperatura del polímero y se mide en $\text{cal}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$. Si nos referimos a un gramo de sustancia, hablaremos de *calor específico* ($\text{cal}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$).

Cuando se trata de un polímero totalmente cristalino, si se continúa suministrando calor llegará un punto en el que se alcance la temperatura de fusión (T_f) (Fig. IV.36a). Cuando esto ocurre, se constata que la temperatura permanece constante, puesto que todo el calor suministrado es absorbido por el material, que lo invierte en el proceso de fusión. Este calor es el *calor latente* y puesto que se refiere al cambio de estado de sólido a líquido más específicamente será el *calor latente de fusión*; se mide en $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$. Una vez que el polímero ha fundido, la energía calorífica se emplea nuevamente en aumentar la temperatura, sin embargo, se observa que la capacidad calorífica del fundido es más alta, puesto que la pendiente de la curva es más elevada. Es decir, la temperatura del polímero fundido aumenta más lentamente que la del sólido.

Sin embargo, cuando se trata de un polímero amorfo, el calor suministrado da lugar a alcanzar un valor de temperatura, la temperatura de transición vítrea (T_g), para el que se produce un aumento repentino de la capacidad calorífica del polímero (Fig. IV.36b). Es decir, a partir de la T_g , la temperatura del polímero sigue aumentando, pero lo hace más lentamente. Hay que señalar que esta transición se produce sin ningún tipo de calor latente.

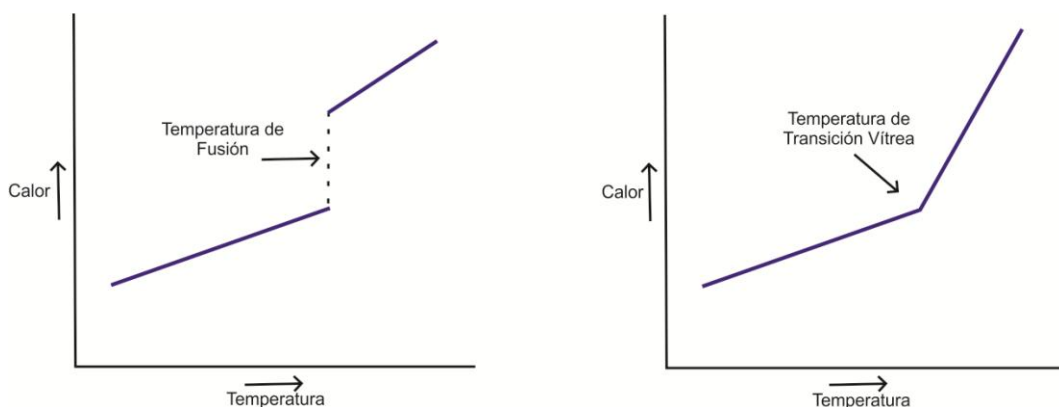


Fig. IV.36. Diagrama representativo de la relación entre el calor y la temperatura: a) Transición de primer orden; b) Transición de segundo orden

La *temperatura de transición vítrea* es una transición térmica característica de los polímeros amorfos y es la temperatura a partir de la cual el material sufre un marcado cambio de sus propiedades. Por encima de la T_g las cadenas poliméricas se pueden mover con libertad en movimientos conjuntos y, por tanto, modifican su conformación, mientras que por debajo de esta temperatura los movimientos están limitados. En la figura IV.37 se muestra de manera esquemática los distintos movimientos de las cadenas poliméricas que se generan como consecuencia del aumento de la temperatura. La T_g marca el inicio de los movimientos coordinados de los largos segmentos de la cadena polimérica.

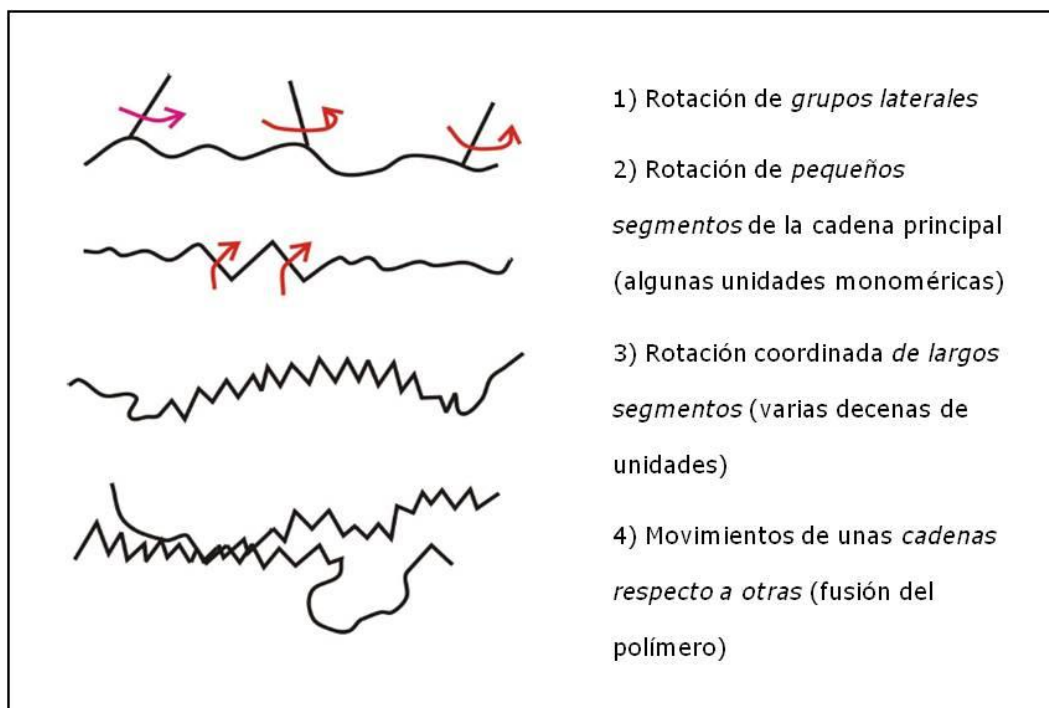


Fig. IV.37. Movimientos de las cadenas poliméricas provocados por el aumento de temperatura

Son varios los factores que incluyen en la rotación de los enlaces y en la evolución de los distintos movimientos representados en la figura IV.37 [SHASHOUA, 2008: 109-111; SEYMOUR, CARRAHER, 1998: 32-33; NICHOLSON, 1991: 52-56, 58; AREIZAGA ET AL. 2002; 255-263]. Estos factores son:

- Rigidez de la cadena principal o esqueleto del polímero. La existencia de grupos con dobles enlaces, tales como los presentes en los grupos carbonilo ($C=O$), amida ($-NH-C(O)-$) o sulfona ($O=S=O$), al igual que la presencia de

estructuras cíclicas y anillos aromáticos dificultan la capacidad de giro y aportan rigidez (Fig.IV.38)

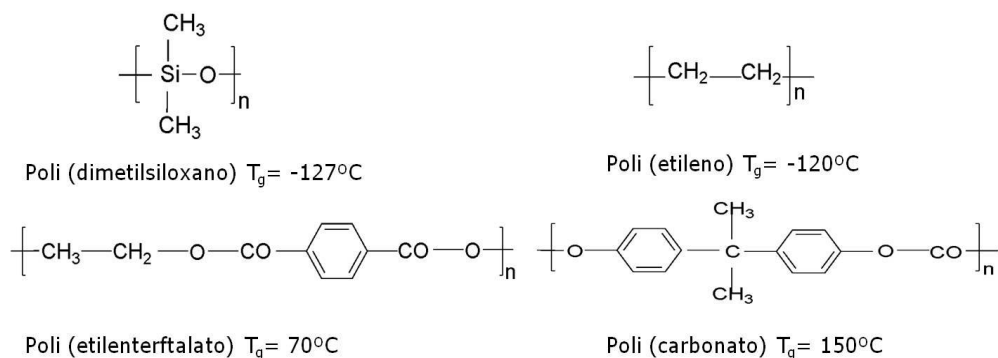
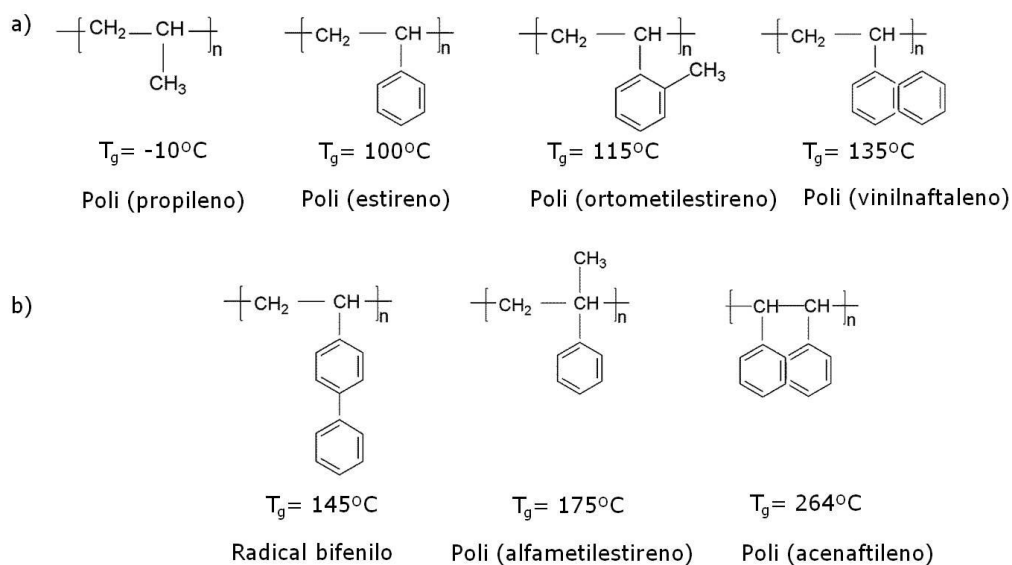
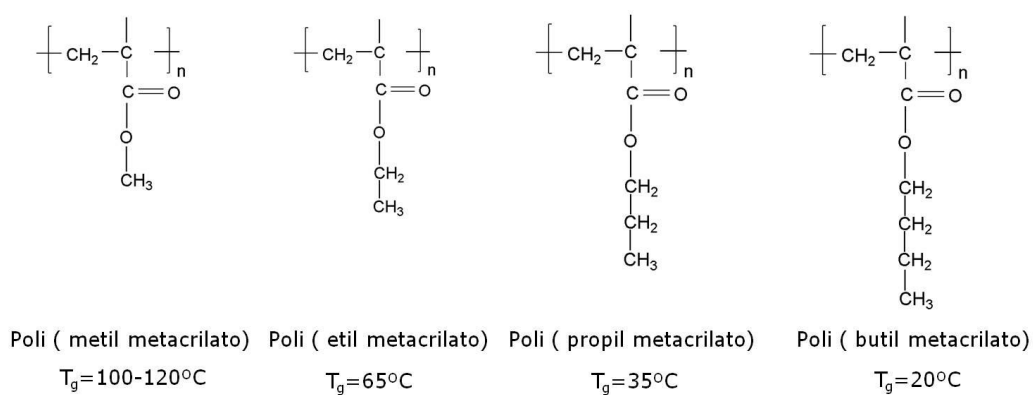


Fig. IV.38. Efecto de la rigidez de la cadena principal (esqueleto) del polímero en el valor de la T_g

- Rigidez y volumen de ocupación de las ramificaciones o grupos laterales. El efecto varía según sea su estructura. Los grupos rígidos dificultan la capacidad de giro de los enlaces, provocando un aumento de la T_g y este efecto es más acusado cuanto mayor sea su volumen (Fig. IV.39a). Asimismo, este aumento es más acusado cuando un mismo carbono presenta dos sustituyentes o cuando un sustituyente está unido por dos puntos a la cadena principal (Fig. IV.39b).

Sin embargo, cuando la ramificación es un grupo flexible, el efecto es el contrario. Es decir, en este caso cuanto mayor sea su volumen, mayor será el distanciamiento entre las cadenas, aumentando el volumen libre del polímero. En consecuencia se produce una disminución de la T_g (Fig. IV.40).

**Fig. IV.39.** Efecto de la rigidez y volumen de los grupos laterales en el valor de la T_g **Fig. IV.40.** Efecto de la flexibilidad y volumen de los grupos laterales en el valor de la T_g

- Intensidad de los enlaces secundarios y existencia de enlaces covalentes entre cadenas (entrecruzamiento). Por ejemplo, el poli (propileno) $[-CH_2-CH(CH_3)-]$ presenta una T_g de $-14^\circ C$, mientras que en el caso del poli(cloruro de vinilo) $[-CH_2-CHCl-]$ la T_g es de $87^\circ C$ y en el del poli(acrilonitrilo) $[-CH_2-CH(CN)-]$ de $97^\circ C$. El significativo aumento de la T_g puede atribuirse a la sustitución del grupo metilo ($-CH_3$) por el cloro ($-Cl$) y el grupo ciano ($-C\equiv N$), respectivamente. Ambos grupos provocan un aumento de la polaridad y una intensificación de los enlaces intermoleculares. Otro tanto ocurre con el alcohol polivinílico $[-CH_2-CH(OH)-]$ cuya T_g es de $85^\circ C$, siendo en este caso el grupo oxhidrilo el responsable de la aparición de enlaces por puentes de hidrógeno entre las cadenas poliméricas.

- La estereoquímica del polímero. El valor de la T_g de un polímero ramificado también está influenciado por su configuración isotáctica, sindiotáctica o atáctica. De manera general se puede considerar que: $T_g(\text{sindiotático}) > T_g(\text{atático}) > T_g(\text{isotático})$, pero no siempre es así. En la Tabla IV.4 se recogen los valores de T_g de las diferentes configuraciones espaciales de determinados polímeros [KATIME, 1994: 383]. Se puede apreciar que en ciertos casos estas diferencias son muy acusadas, tal es el caso de los poli (metacrilatos); mientras que en otros estas diferencias no son significativas, por ejemplo, en los poli(acrilatos).

Tabla IV.4. T_g de algunos polímeros con diferentes tacticidades

Polímero	Isotático	Sindiotático	Atático
Poli(metacrilato de metilo)	45	115	104
Poli(metacrilato de etilo)	8	120	66
Poli(metacrilato de butilo)	-24	88	19
Poli(acrilato de metilo)	-24	6*	-24
Poli(acrilato de etilo)	-24	-25	-24
Poli(acrilato de sec-butilo)	-23	-20	-22
Poli(acrilato de terc-butilo)	40	40	43

* Valor tomado de Brandrup, Immergut, Polymer Handbook 1966: III-67

Además de todo lo anterior, hay que mencionar la presencia de plastificantes, disolventes de baja volatilidad, que añadidos a los materiales poliméricos,

mejoran la movilidad de sus cadenas y provocan una notable disminución de sus temperaturas de transición (T_g y T_f). Un ejemplo típico de la importancia de este aditivo, es el PVC plastificado (PVCp) que puede contener del 15 al 50% de este plastificante, y cuyo desarrollo en los años 1930 dio lugar a la amplia comercialización de este producto [GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA ET AL., 2008]. Las razones del éxito del PVCp se basan en que procesa más fácilmente puesto que su T_f es más baja al igual que la viscosidad del fundido. Asimismo, el producto ya procesado es más elástico (al ser inferior su T_g). Sin embargo, tiene el inconveniente de su mal comportamiento con el envejecimiento [SHASHOUA, 2001: 59-61].

Hay que destacar la relación existente entre la T_g de un polímero y su comportamiento mecánico desde el punto de vista de su utilidad práctica. Así, cuando un polímero amorfo se halla a una temperatura inferior a la de su T_g , el movimiento de las cadenas poliméricas disminuye y el material se vuelve rígido y quebradizo y aumenta su resistencia frente a los esfuerzos. Se dice que se encuentra en estado vítreo, puesto que muchas de sus propiedades son similares a las de los vidrios inorgánicos (rigidez, fragilidad y transparencia). Además su porcentaje de elongación disminuye de forma drástica. Sin embargo, si el material se encuentra a una temperatura mayor que su T_g el movimiento entre cadenas aumenta y el material tiene un comportamiento elástico.

Por tanto el valor de la T_g de un polímero está directamente relacionado con sus propiedades mecánicas (resistencia, dureza, fragilidad y elongación). Asimismo, la T_g determinará la temperatura de trabajo del material y en consecuencia informará sobre sus aplicaciones prácticas.

Por ejemplo los adhesivos de poliuretano de un componente, que curan por reacción con la humedad, poseen una T_g de -45°C . Consecuentemente, en condiciones ambientales normales¹³, tendrán un comportamiento elástico por lo que se utilizan para la obtención de uniones elásticas. Sin embargo, los adhesivos rígidos como los epoxi tienen una T_g en torno a 100°C , por tanto, en condiciones normales se encuentran en estado vítreo y se caracterizan por su escasa elongación y alta resistencia frente a esfuerzos

¹³ Según la IUPAC el término "Condiciones Normales" usado en campos como Termodinámica y química corresponde con una temperatura de 0°C (o $273,15\text{K}$) y una presión de 1atm. En electroquímica y en otras ramas de la química en las que se usan disoluciones acuosas, las condiciones normales corresponden a una presión de 1 atm y una temperatura de 25°C (o $298,15\text{K}$). En este caso se hace referencia a $T=25^{\circ}\text{C}$ y $P=1\text{atm}$.

IV.2.4.3. Temperatura de fusión

Como ya se ha indicado la temperatura de fusión (T_f) es una transición térmica de primer orden que se define como la temperatura a la que el material sólido, con una estructura ordenada se transforma en un líquido viscoso con una estructura totalmente desordenada.

Dentro del contexto de los materiales poliméricos, se trata de una transición térmica característica de los polímeros cristalinos o, dicho de una forma más apropiada, de polímeros con un cierto porcentaje de cristalinidad. De manera que los polímeros totalmente amorfos no presentan T_f y sólo tienen T_g , mientras que los parcialmente cristalinos presentan ambas temperaturas.

El conjunto de factores que afectan al valor de la T_f de un polímero, son similares a los descritos para la T_g . Los valores de T_f suelen ser de un 33 a un 100% superiores a los de la T_g , siendo los polímeros simétricos como es el caso del poli(etileno) de alta densidad (HDPE) los que presentan mayores diferencias entre ambos valores.

Tabla IV.5. Valores de T_g y de T_f de algunos polímeros

Polímero	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$
PE	-120	137
PP	-15	176
Nylon 6	50	215
PVC (sin plastificante)	80	90
PS	100	240
PMMA	100	160
Triacetato de celulosa	107	300
PVAc atáctico (amorfo)	25	-
Alcohol polivinílico	85	200

IV.2.4.4. Métodos de determinación de las transiciones térmicas (T_g y T_f)

Existen diferentes métodos experimentales para determinar la T_g y la T_f . Todos ellos se fundamentan en el cambio brusco que ciertas propiedades del polímero experimentan cuando se alcanza estos valores de temperatura. Dependiendo de las propiedades medidas, estos métodos pueden ser dilatométricos, calorimétricos, mecánicos, ópticos y dieléctricos [AREIZAGA ET AL., 2002: 263-266]. A continuación se describen algunos de ellos.

Se sabe que el volumen específico (V) de cualquier sólido aumenta al hacerlo la temperatura (T). Esta variación se puede medir dilatométricamente y representar gráficamente los valores obtenidos. En principio su relación es lineal, sin embargo, en el caso de los polímeros amorfos y semicristalinos, esta propiedad aumenta bruscamente cuando la temperatura que se alcanza es la T_g , de manera que se produce un cambio en la pendiente. Cuando se trata de polímeros semicristalinos, el volumen específico vuelve a aumentar bruscamente cuando se alcanza la temperatura de fusión. Como se aprecia en la figura IV.41, los polímeros amorfos no tienen T_f y los totalmente cristalinos no presentan T_g .

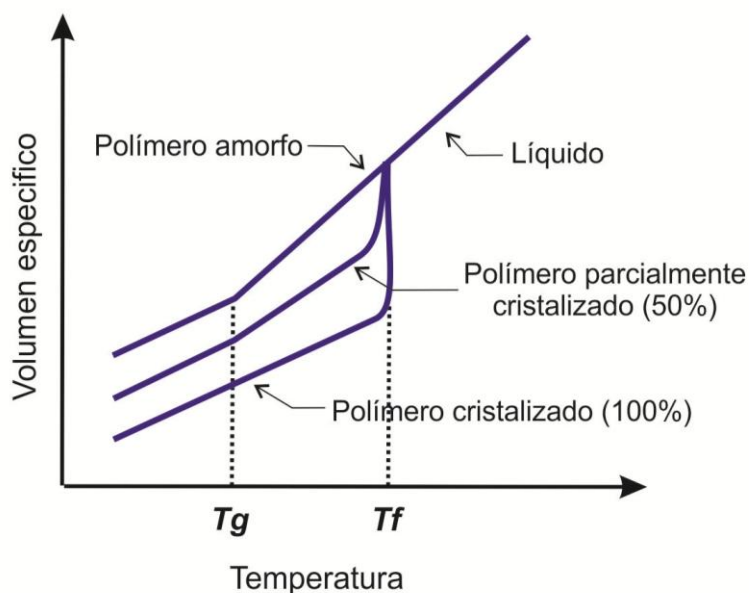


Fig. IV.41. Variación del Volumen específico (V) con la temperatura. Determinación de T_g y T_f

Como ya se ha visto en el apartado IV.2.3.2, las propiedades mecánicas de los polímeros dependen de la temperatura. Uno de los ensayos que pone de manifiesto esta relación es estudiando la variación del módulo de Young o módulo de elasticidad (E) con la temperatura (T). Como se puede apreciar en la figura IV.42, en el módulo de elasticidad (E) se distinguen dos importantes cambios, en el primero, este experimenta una importante caída (de E_1 a E_2) hasta llegar al valor de la T_g , a partir del cual permanece constante y la segunda disminución de E corresponde a la T_f .

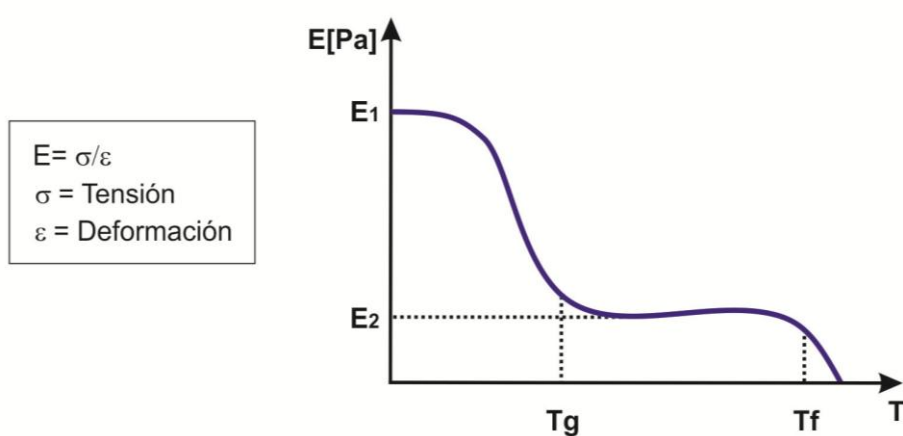


Fig. IV.42. Variación del módulo de Young con la temperatura. Determinación de T_g y T_f

Tanto la T_g como la T_f se identifican como transiciones endotérmicas¹⁴, en medidas calorimétricas. Uno de los métodos más empleados para medir las propiedades térmicas de polímeros es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). En esta técnica una pequeña cantidad de muestra se calienta en un calefactor, al mismo tiempo que otra, que se toma como referencia, se calienta en otro calefactor. Ambos calefactores se calientan individualmente y la temperatura que se alcanza en cada uno de ellos, también se recoge individualmente; además, durante todo el ensayo la T en ambos es la misma. Sin embargo, para que esto sea así, necesariamente el flujo de calor¹⁵ debe ser diferente. Esto es debido a que como consecuencia del calentamiento a que es sometida la muestra, ésta va a experimentar una serie de transformaciones que afectan a su capacidad calorífica.

¹⁴ Las transiciones endotérmicas absorben energía calorífica

¹⁵ El flujo de calor es el calor (Q) suministrado por unidad de tiempo (t) y se mide en $\text{cal} \cdot \text{s}^{-1}$.

Como ya se ha indicado en el apartado IV.2.4.2, tanto la transición vítrea como la de fusión dan lugar a un aumento de la capacidad calorífica del polímero. A esto hay que añadir, que el proceso de cristalización de un polímero es exotérmico, es decir va acompañado de una emisión de energía calorífica.

En la figura IV.43 se muestra un típico termograma de DSC que correspondería a un polímero semicristalino. Este diagrama se obtiene al representar el flujo de calor frente a la temperatura. Al inicio del ensayo, es decir a bajas temperaturas, la temperatura de la muestra y la de referencia coinciden, por lo que el flujo de calor es constante. Sin embargo, al llegar a un cierto valor de T se observa un incremento en el flujo de calor. Esto es debido a un aumento de la capacidad calorífica del polímero y este fenómeno está asociado a su transición vítrea. Este cambio tiene lugar dentro de un intervalo de temperaturas, por lo que se toma como valor de T_g el punto medio de la pendiente.

Por encima de la T_g , se mejora la movilidad de las cadenas poliméricas y llega un cierto valor de T , para el que éstas pueden reorganizarse y cristalizar. Este proceso es exotérmico, ya que las moléculas liberan energía al ordenarse, por lo que va acompañado por una disminución del flujo de calor. La temperatura que corresponde a su valor mínimo es la T de cristalización (T_c). Asimismo el área que corresponde a la curva será el calor latente de cristalización. Hay que señalar que este comportamiento se observará en los polímeros parcialmente cristalizados. Si se tratara de un polímero totalmente amorfo este fenómeno no tiene lugar.

Si se sigue calentando, se llegará a la temperatura de fusión (T_f). Este proceso es endotérmico, puesto que las moléculas necesitan energía para aumentar su movilidad, por lo que lleva consigo un aumento del flujo de calor. La temperatura que corresponde al máximo de la curva será T_f y el área bajo la curva el calor latente de fusión.

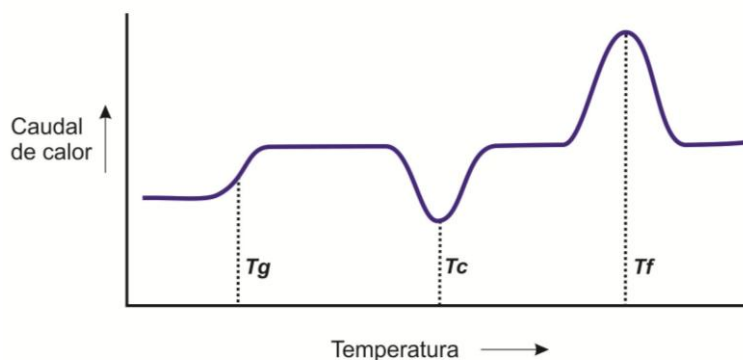


Fig. IV.43. Termograma DSC idealizado de un polímero semicristalino

IV.2.5. PROPIEDADES ÓPTICAS

Uno de los atractivos de los polímeros sintéticos y semi-sintéticos son sus propiedades ópticas. Mayoritariamente son transparentes o translúcidos y esta característica permite que, mediante la adición de cargas, colorantes y pigmentos, se pueda llegar a imitar el color y/o transparencia de los materiales naturales o bien conseguir efectos novedosos que resultan de interés en el mundo del diseño (Fig. IV.44). Por otra parte, su transparencia hace posible que puedan ser utilizados en la elaboración de plásticos o recubrimientos protectores en los que esta propiedad es de interés.[LOKENS GARD, 2010: 98-99].

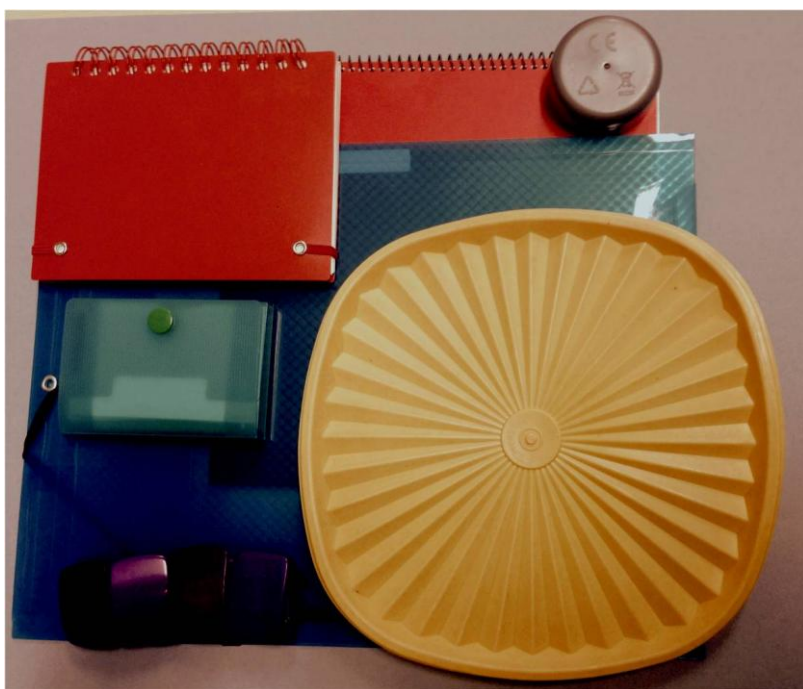


Fig. IV.44. Imagen de distintos objetos de plástico coloreados

IV.2.5.1. Transparencia

Como es sabido cuando la luz incide sobre un material incoloro, se pueden producir simultáneamente fenómenos de reflexión (responsable del brillo) y refracción (responsable de la transparencia) (Fig. IV.45). La forma en que se produce el fenómeno de reflexión dependerán de la rugosidad de la superficie y, a su vez, la refracción estará determinada por el valor del índice de refracción del polímero (n).

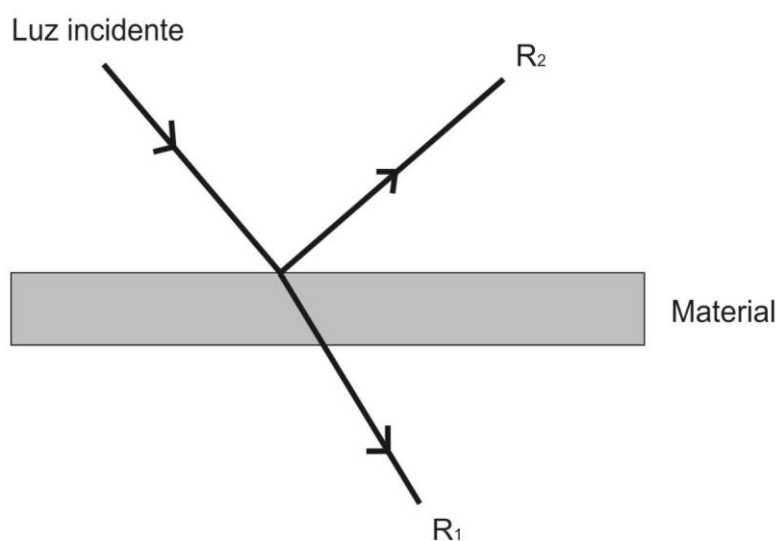


Fig. IV.45. Fenómenos de reflexión y refracción sobre la superficie de un material

El fenómeno de la refracción está regido por la ley de Snell, que relaciona los índices de refracción de los medios a través de los cuales (n_1 y n_2) tiene que pasar la luz y los ángulos de incidencia (α_1) y de refracción (α_2); esta relación se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\text{sen}\alpha_1}{\text{sen}\alpha_2} \quad \text{Ec. IV.8}$$

Cuanto más se aproxime el valor del índice de refracción del polímero al del aire ($n=1$), mayor será su transparencia; asimismo, su efecto dispersivo con respecto al paso de la luz será más elevado cuando mayor sea el valor de su índice de refracción. En la Tabla IV.6 se recogen los valores de índices de refracción de algunos polímeros; se puede observar que el valor de muchos de ellos está en torno a 1,5.

Teniendo en cuenta que el vidrio común tiene un valor de n aproximadamente de 1,52, ciertos plásticos tienen un aspecto similar al del vidrio y son empleados como sustitutos de éste; tal es el caso del poli (metacrilato de metilo), el poli(etilen tereftalato) y el policarbonato.

Tabla IV.6 Índices de refracción (n) de algunos polímeros

Polímero	n (20°C)
Politetrafluoretileno	1,3500
Acetato de celulosa	1,4757
Polimetacrilato de metilo	1,4910
Poli(etileno)	1,5100
Nitrato de celulosa	1,5100
Policloruro de vinilo plastificado	1,5390
Epoxi	1,5500
Poliamida	1,5650
Policarbonato	1,5860
Poliestireno	1,5894
Fenol formadehido	1,7000

Sin embargo, la transparencia de los materiales poliméricos no solo depende de su índice de refracción. Otro factor fundamental es su grado de cristalinidad y el tamaño de sus cristales o esferulitas. Así, los polímeros amorfos son transparentes, mientras que a medida que aumenta su grado de cristalinidad se vuelven translucidos e incluso pueden llegar a ser blanquecinos. En la figura IV.46 se muestra el efecto que las partículas cristalinas ejercen en el recorrido de la luz cuando pasa a través de un material plástico. Cuando se trata de un polímero amorfo (Fig. IV. 46a) este es homogéneo y la luz no experimenta desviaciones en su recorrido óptico; en este caso la transparencia solo dependerá del espesor del material, mientras que la existencia de partículas cristalinas (Fig. IV. 46b) distribuidas de forma irregular en una matriz amorfa, provoca fenómenos de dispersión de la luz y una pérdida de transparencia. Si este efecto es muy acusado, el material puede tener un aspecto blanquecino.

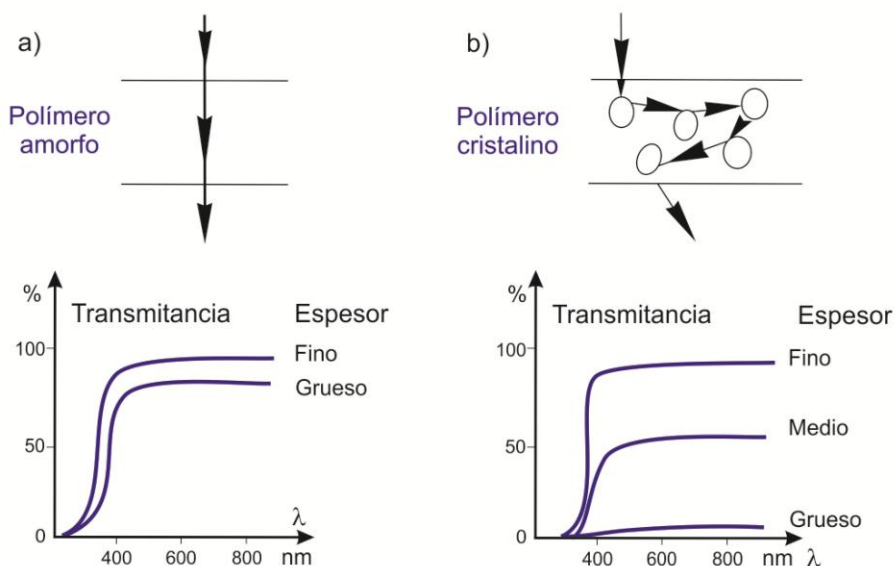


Fig. IV.46. Efectos de la cristalinidad sobre la transparencia de un polímero: a) Polímeros amorfos; b) Polímeros cristalinos

Por tanto, los polímeros amorfos son transparentes, tal es el caso del policarbonato y poli(metacrilato de metilo); igualmente los polímeros cristalinos que forman esferulitas de muy pequeño tamaño, inferior a la longitud de onda de la luz visible, son transparentes, por ejemplo el poli(etilentereftalato). Sin embargo, los polímeros cristalinos que forman esferulitas cuyo tamaño es del mismo orden que la longitud de onda de la luz visible (400 - 780nm) son translúcidos, por ejemplo el poli(etileno de alta densidad) tiene un aspecto blanquecino. En la figura IV.47 se recogen algunos ejemplos.

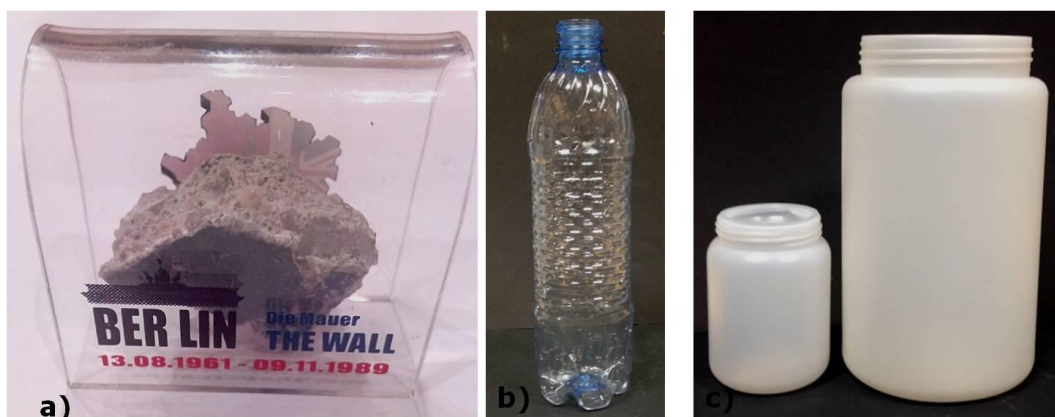


Fig. IV.47. Algunos objetos realizados con materiales plásticos: a) poli(metarilato de metilo); b) PET; c) HDPE

IV.2.5.2. Color

La mayoría de los polímeros sintéticos son incoloros y cuando forman capas de espesor fino son transparentes. Sin embargo, la existencia de grupos carbonilo ($C=O$) y dobles enlaces conjugados ($-C=C-C=C-$), promueven la absorción de radiaciones de baja longitud de onda en la zona del visible; es decir su amarilleamiento (Fig. IV.48). Este efecto se puede compensar mediante la adición de colorantes azules o blanqueadores ópticos (emiten radiación en la región azul (420-470nm)). No obstante, hay que señalar que una de las consecuencias de la degradación química de los materiales poliméricos es su amarilleamiento promovido por procesos de fotooxidación. Estas cuestiones serán desarrolladas en el apartado IV 3.

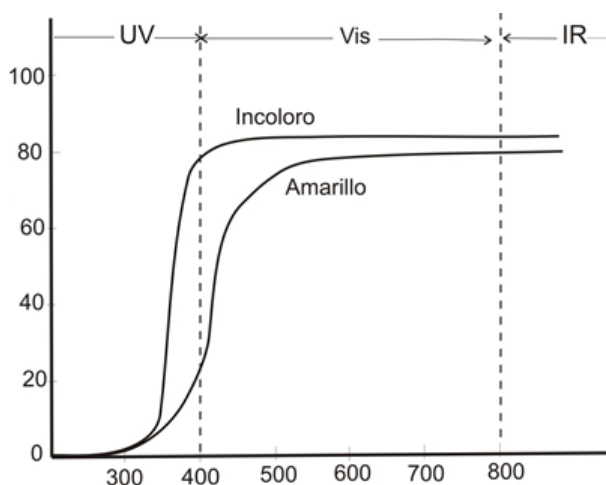


Fig. IV.48. Curvas de transmitancia de un plástico incoloro y de otro amarillento

Las distintas coloraciones de los materiales plásticos se consiguen mediante la adición de pigmentos y colorantes. Algunos pigmentos orgánicos, como las ftalocianinas son de pequeño tamaño e índice de refracción próximo al de los polímeros, por lo que proporcionan plásticos transparentes. Otros imparten opacidad, por ejemplo, el dióxido de titanio.

El proceso de coloreado se suele llevar a cabo adicionando los colorantes o pigmentos al plástico en polvo con el que se mezcla antes de su procesado. También se puede proceder añadiendo, disolviendo o dispersándolos en el monómero o prepolímero antes de la polimerización. Algunos productos utilizados son, dióxido de titanio y sulfato de bario (blancos), azules y verdes ftalocianina, azules ultramarinos, verdes de cromo, rojos y magentas de quinacridona, naranjas de molibdato, rojos y amarillos de cadmio, amarillos de cromo, óxido de hierro, negro de humo, partículas de aluminio para efectos metálicos plateados y el blanco de plomo o la mica para efectos perlinos [BILLMEYER, 1978: 503-504]

IV.2.6. SOLUBILIDAD

El proceso de disolución de sustancias orgánicas de gran tamaño molecular (aglutinantes, adhesivos, barnices, etc) es complejo y transcurre por las etapas que se ilustran en la figura IV.49. El proceso tendrá éxito dependiendo de la acertada elección del disolvente, de manera que éste sea capaz de penetrar en el polímero, provocar su hinchamiento al disponerse entre sus cadenas poliméricas y finalmente lograr su separación. Los factores determinantes son la composición química de ambos (polímero y disolvente) que definen el tipo de enlaces intermoleculares que estabilizan su mezcla, la cristalinidad del polímero, la volatilidad del disolvente y las condiciones ambientales, entre otros.

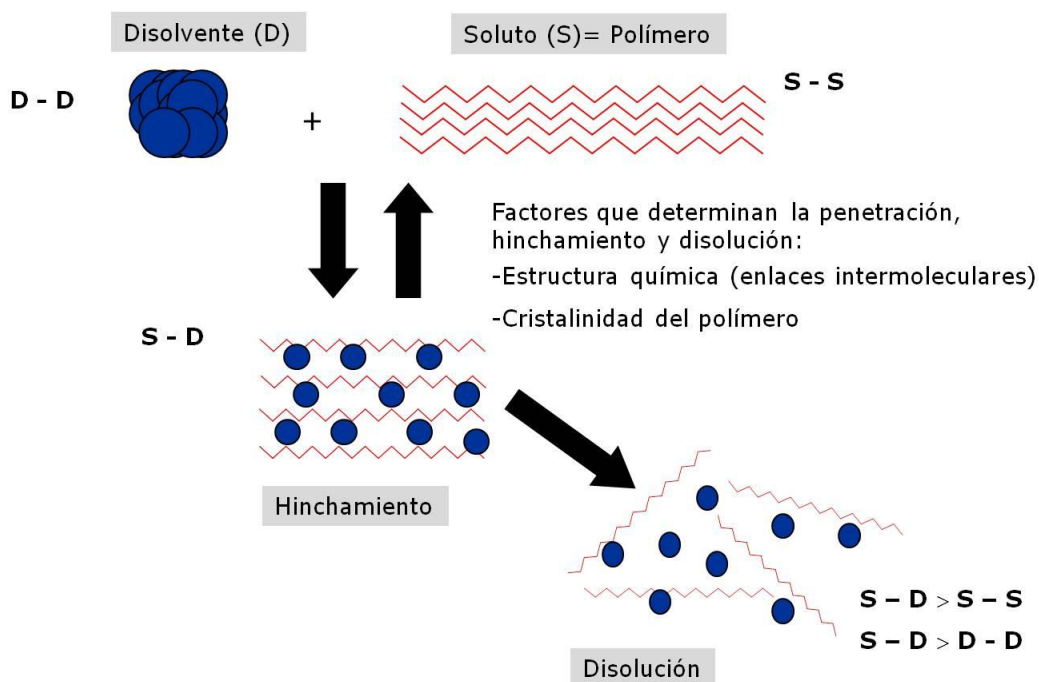


Fig. IV.49. Etapas del proceso de disolución de los materiales poliméricos

Las investigaciones en torno a la solubilidad de los polímeros y su proceso de disolución surgen de la necesidad de establecer una metodología científica, que facilitara la elección de los disolventes más apropiados para disolver los nuevos polímeros de origen sintético, que estaban apareciendo en el mercado. Pronto se comprobó que los fundamentos físico-químicos aplicados en el caso de los electrolitos no resultaban apropiados para los no-electrolitos, tales como los polímeros. Los antecedentes de estos estudios se inician en la década de los años 30 con los trabajos de Hildebrand, y tienen su mayor desarrollo durante las décadas de los años 50 y 60 [BURREL, 1968].

Hildebrand fue el primero que intentó relacionar el proceso de disolución de los no-electrolitos con la estructura interna de éstos y la del disolvente con el que se pretende llevar a cabo el proceso. Su principal objetivo fue cuantificar la energía que mantiene unidas las moléculas del disolvente, es decir su cohesión, y de igual manera estableció la necesidad de hacerlo en el caso de las moléculas de soluto. Sus investigaciones en este sentido se inician en 1916, cuando propone la idea de que la solubilidad de un determinado soluto en una serie de disolventes está determinada por las presiones internas de los disolventes.

En 1931 Scatchard introduce el concepto de *densidad de energía cohesiva* (DEC) en las Teorías de Hildebrand, en sustitución de la presión interna, e identifica esta magnitud con la energía de vaporización por cm^3 ($\text{DEC} = E_v/V$). Como consecuencia, en la 2ª edición de su libro "*The solubility of nonelectrolytes*" del año 1936, Hildebrand da un tratamiento comprensivo de este concepto y propone la raíz cuadrada de la *densidad de energía cohesiva* ($\sqrt{\text{DEC}}$), como un valor numérico que permite identificar la *acción o poder disolvente* de una serie de disolventes. Este planteamiento supuso un logro importante que permitió cuantificar la energía que mantiene unidas las moléculas del disolvente. Sin embargo, no es hasta la 3ª edición de su libro [HILDEBRAND Y SCOTT, 1950] cuando propone el concepto de *parámetro de solubilidad*, que se representa con el símbolo δ , siendo sus unidades $(\text{cal. cm}^{-3})^{1/2}$, y que según lo anterior quedaría definido como:

$$E = \sqrt{\frac{E_{EV}}{V}} \quad \text{Ec. IV.9}$$

El éxito de los *parámetros de solubilidad* de Hildebrand y su aplicación práctica es debido a que pueden ser calculados fácilmente, a partir de los valores de ciertas propiedades físicas de los líquidos, que pueden ser determinadas experimentalmente; estas propiedades son el volumen molar y el calor latente de vaporización.¹⁶ En lo que respecta a los polímeros se propusieron diferentes sistemas para su determinación, algunos basados en su estructura química y en los valores de ciertas propiedades, tales como: calor latente de vaporización, densidad y coeficiente térmico de expansión [BURREL, 1955]. Según las teorías de Hildebrand y sus seguidores, un polímero será soluble en aquellos disolventes que tengan valores similares de sus parámetros de solubilidad. Sin embargo, pronto se comprobó que esta relación sólo se cumplía en algunos casos.

La razón de este comportamiento es que la ecuación propuesta por Hildebrand para calcular los parámetros de solubilidad de los disolventes, tiene importantes limitaciones, concretamente que sólo puede aplicarse a sustancias en las que las fuerzas de interacción entre sus moléculas son únicamente *fuerzas de dispersión o de London*. Cuando se trata de sustancias que además presentan interacciones *dipolo-dipolo* (Debye y Keesom) y *enlaces de hidrógeno*, su aplicación lleva a importantes errores en el cálculo del parámetro de solubilidad, y el valor obtenido no se ajusta al comportamiento real de las sustancias.

¹⁶ El Volumen molar (V) es el volumen que corresponde a un mol de sustancia, y es igual a la masa de un mol (MM) dividido por la densidad (δ), es decir, $V = \text{MM}/\delta$, se expresa en $(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$. A su vez, el calor latente de vaporización (L_v) es el número de calorías necesarias para vaporizar la unidad de masa del líquido sin variar la temperatura del líquido; se mide en (cal g^{-1}) .

Con el fin de resolver esta situación, se vio la necesidad de definir un nuevo parámetro de solubilidad que contemplara también la participación de los enlaces dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno. Esto llevó a los parámetros propuestos por Hansen para cuyo cálculo considera que la densidad de energía cohesiva de polímeros y disolventes, puede expresarse en función de las aportaciones de los distintos tipos de enlaces intermoleculares; es decir

$$\frac{E}{V} = \frac{E_d}{V} + \frac{E_p}{V} + \frac{E_h}{V} \quad \text{Ec. IV.10}$$

siendo E_d : Energía asociada a las fuerzas de dispersión; E_p : Energía asociada a las fuerzas dipolo-dipolo; E_h : Energía asociada a los enlaces de hidrógeno. Igualmente, se podrá definir el parámetro de solubilidad asociado a cada uno de los tipos de enlaces intermoleculares:

$$\delta_d = \sqrt{\frac{E_d}{V}} ; \delta_p = \sqrt{\frac{E_p}{V}} ; \delta_h = \sqrt{\frac{E_h}{V}} \quad \text{Ec. IV.11}$$

de donde se deduce que:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Ec. IV.12}$$

y en consecuencia:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad \text{Ec. IV.13}$$

La ecuación IV. 13 define el parámetro de solubilidad tridimensional de Hansen, que está constituido a su vez por tres factores: δ_d (parámetro debido a las fuerzas de dispersión), δ_p (parámetro debido a las fuerzas dipolo-dipolo) y δ_h (parámetro debido a los enlaces de hidrógeno) [HANSEN, C.M, 1967].

El parámetro de solubilidad de Hansen suministra unos valores mucho más representativos del comportamiento de los disolventes, en lo que respecta a su capacidad de disolución de los no-electrolitos. Sin embargo, presenta el inconveniente de necesitar una representación gráfica tridimensional, y aunque se han propuesto diferentes posibilidades de utilizar una representación bidimensional, éstas presentan ciertas limitaciones.

Por estas razones, se hizo necesario diseñar un sistema que permitiera, desde un principio, representar el parámetro de solubilidad de un disolvente en un plano; este objetivo fue logrado por Teas [TEAS, 1968], mediante la introducción de los

denominados *parámetros fraccionales* (f_d, f_p, f_h), los cuales a su vez se definen a partir de los parámetros tridimensionales de Hansen:

$$f_d = 100 \times \frac{\delta_d}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}; f_p = 100 \times \frac{\delta_p}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}; f_h = 100 \times \frac{\delta_h}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}$$

Ecs. IV.14

Puesto que se trata de parámetros fraccionales, se debe cumplir:

$$f_d + f_p + f_h = 100 \quad \text{Ec. IV.15}$$

De esta manera es posible representar los disolventes en un espacio bidimensional, el Triángulo de Solubilidad, plano definido por tres ejes que interseccionan dos a dos formando un ángulo de 60°. De esta forma queda definido un triángulo equilátero, cada uno de cuyos lados está dividido en una escala graduada dentro del intervalo de 0 a 100, cuyo origen (valor cero) coincide con el extremo superior del lado anterior (valor 100). En la base de este triángulo se representa el parámetro fraccional correspondiente a las fuerzas de dispersión (f_d), en el lado derecho el correspondiente a las fuerzas dipolo-dipolo (f_p) y en el lado izquierdo el de los enlaces de hidrógeno (f_h). Los disolventes se representan en el interior de la superficie del triángulo, a partir de tres coordenadas que corresponden a los valores de sus parámetros fraccionales, de manera que siempre se cumplirá que su suma es 100. En la disposición de cada uno de los disolventes, hay que tener en cuenta que el valor de cada parámetro fraccional se representa trazando desde el lado correspondiente del triángulo una paralela al lado anterior (Fig. IV.50)

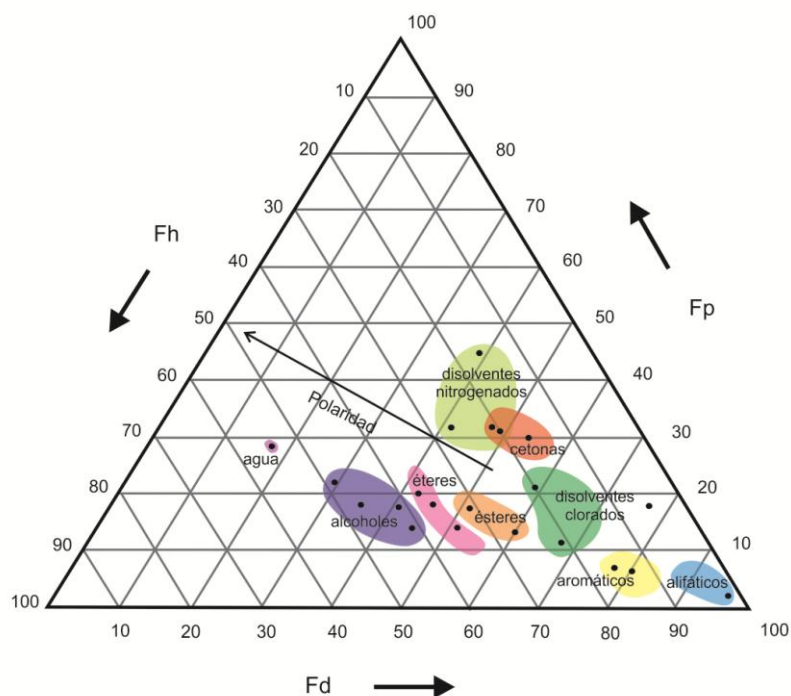


Fig. IV.50. Triángulo de Teas. Solubilidad de algunos disolventes

La determinación de los parámetros de solubilidad para polímeros usando las ecuaciones de Hansen (parámetros tridimensionales) y Teas (parámetros fraccionales) resulta complejo debido a que no es posible disponer en bibliografía de constantes físicas como punto de ebullición, calor de vaporización, tensión superficial...No obstante se dispone de parámetros fraccionales de algunos polímeros tal y como se muestra en la tabla IV 7 [BARTON, 1991].

Tabla IV.7 Parámetros de solubilidad de algunos polímeros

Polímero	$\delta(\text{MPa})^{1/2}$	100fd	100fp	100fh
Poli (etil metacrilato)	22.1	55	32	13
Poli (metil metacrilato)	23.1	50	27	23
Poli (vinil acetato)	23.1	51	27	22
poli (estireno)	20.1	63	22	15
poli (amida)	20.9	56	5	39
nitrato de celulosa	22.1	38	38	24
resina urea-formaldehido	24.8	48	20	32
etil celulosa	-	47	28	35

Los parámetros de solubilidad de líquidos, al contrario que polímeros, están publicados para un extenso número de ellos [SHASHOUA, 2008] por lo que es fácil determinar los disolventes en los que son solubles algunos polímeros mediante su representación en el triángulo de Teas. Experimentalmente se pone de manifiesto que un polímero es soluble en un rango más o menos amplio de disolventes, si los puntos correspondientes a cada uno de estos disolventes se representan en el Triángulo de solubilidad de Teas, se obtiene la correspondiente área de solubilidad del polímero. El método utilizado para definir esta área consiste en tratar el polímero con diferentes disolventes y observar el efecto producido, que puede responder a tres tipos de comportamiento:

-disolventes que dan lugar a una disolución clara y homogénea, y que en su conjunto definen el área de solubilidad del polímero

-disolventes que únicamente provocan un cierto hinchamiento de la resina y que definen el límite del área de solubilidad del polímero.

-disolventes que no provocan ningún tipo de efecto y que se encuentran fuera del área de solubilidad.

A partir de la figura IV 51 dónde se han situado distintos materiales presentes en obras de arte como proteínas, polisacáridos, aceites, aceites envejecidos, resinas sintéticas, naturales y ceras se han situado las áreas de solubilidad para diferentes sustancias poliméricas (figura IV 52)

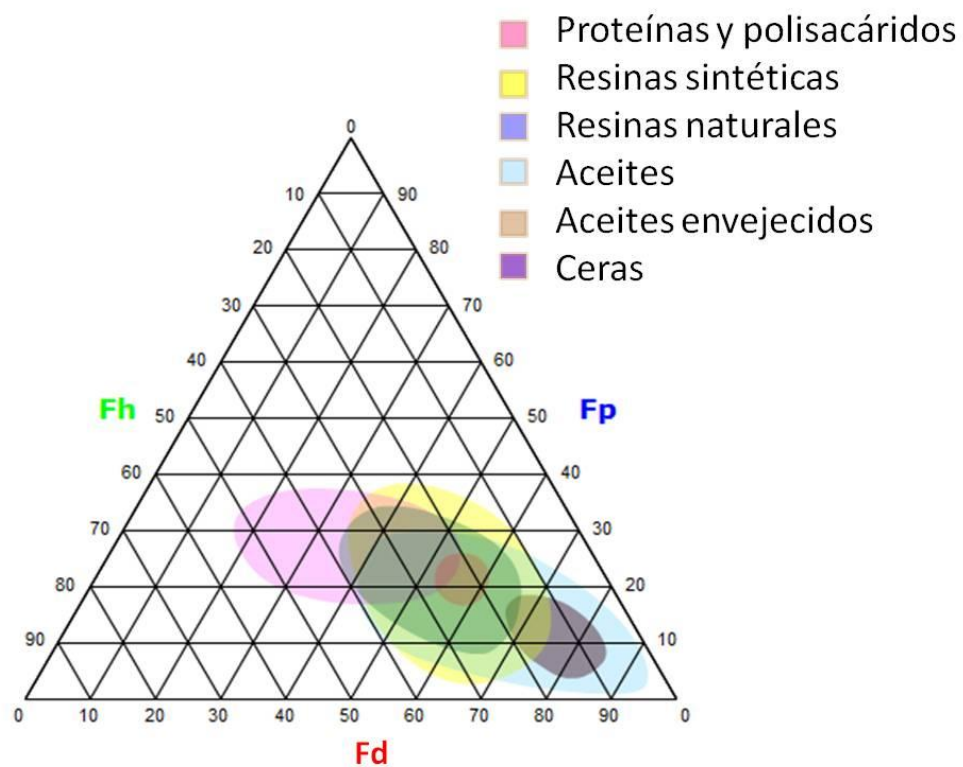


Fig. IV.51. Triángulo de Teas. Solubilidad de algunos materiales presentes en Bienes Culturales. Figura tomada de <http://iscr.beniculturali.it/flash/progetti/TriSolv/TriSolv.html>. [Acceso 26/06/15]

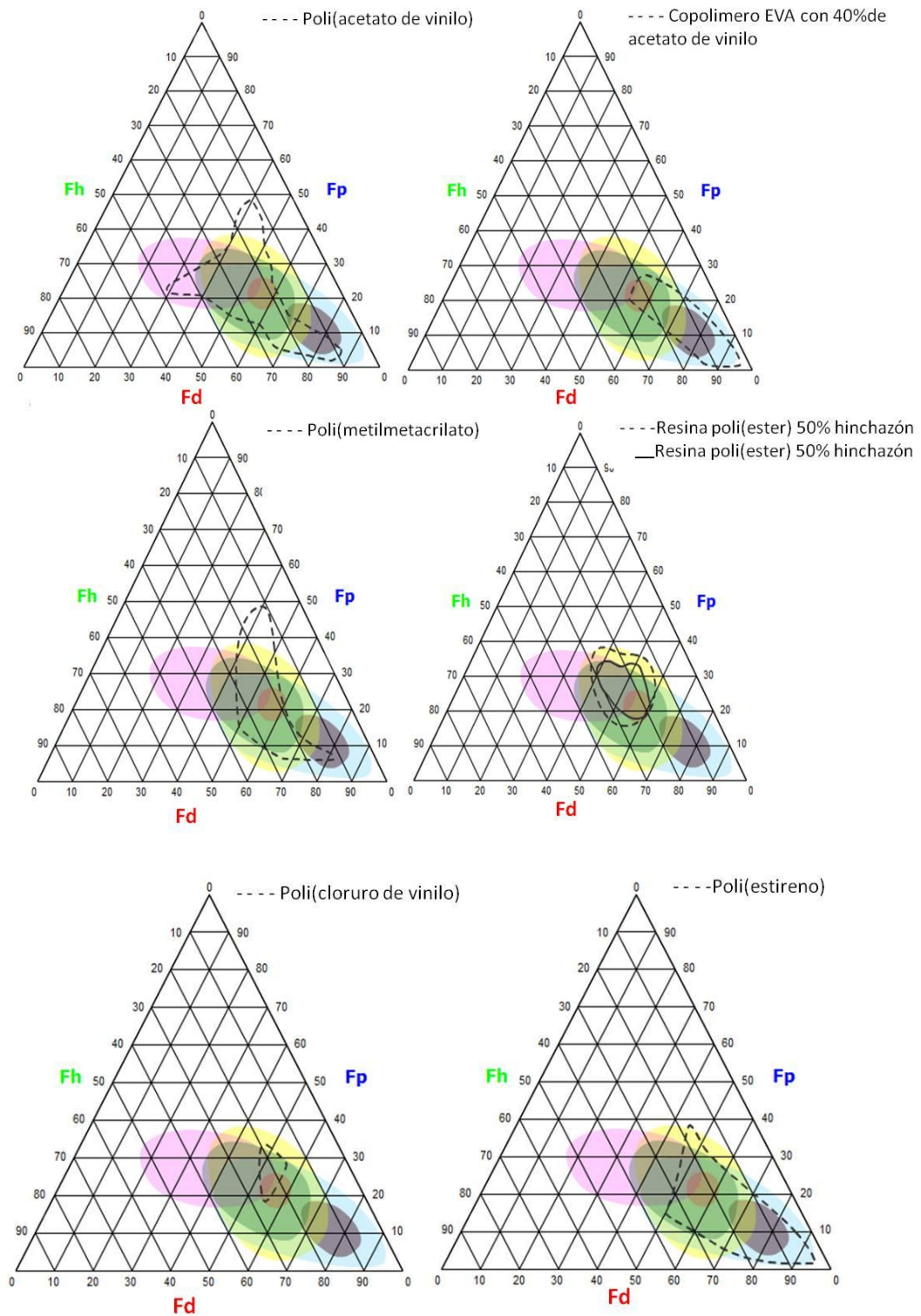


Fig. IV.52. Triangulo de Teas. Solubilidad de algunos materiales poliméricos.

Figura tomada de <http://iscr.beniculturali.it/flash/progetti/TriSolv/TriSolv.html>. [Acceso 17/03/15]

La determinación de las áreas de solubilidad de los polímeros y resinas se fundamenta en su aplicación práctica, que permite la selección rápida y eficaz del disolvente o mezcla de disolventes más adecuado para disolver un determinado polímero.

En la tabla IV 8 se exponen los disolventes en los que son solubles algunos polímeros

Tabla IV 8 Solubilidad de algunos polímeros

Polímero	Disolvente
Nitrato de celulosa	Cetonas, ésteres, cloroformo, tetrahidrofurano, dimetil formamida
Diacetato de celulosa	Acetona, Tetrahidrofurano
Triacetato de celulosa	Acetona, cloruro de metileno, cloroformo, dioxano, tetrahidrofurano
Poliámidas	Ácido fórmico, ácido sulfúrico conc. dimetil formamida, m-cresol
PVC	Cloroformo, tetrahidrofurano, diclohexanona, dimetil formamida
PMMA/ poliacrilatos	Cloroformo, acetona, etil acetato, tetrahidrofurano, tolueno, xileno
Poli(acetato de vinilo)	Cloroformo, metanol, acetona, acetato de butilo
Poliestireno	Tolueno, cloroformo, ciclohexanona, acetona, acetato de butilo, disulfuro de carbono, tetrahidrofurano

IV.2.7. PERMEABILIDAD

Ciertas aplicaciones de los polímeros tienen relación con su permeabilidad, propiedad que mide la transferencia de moléculas (gas o vapor) a través de su interior. Tal y como se muestra en la figura IV.53, este fenómeno se produce en tres etapas:

Etapa 1. *Absorción* de las moléculas sobre la superficie en contacto con la fase 1 (ambiente 1)

Etapa 2. *Difusión* de las moléculas a través de la superficie

Etapa 3. *Desorción* hacia la fase 2 (ambiente 2)

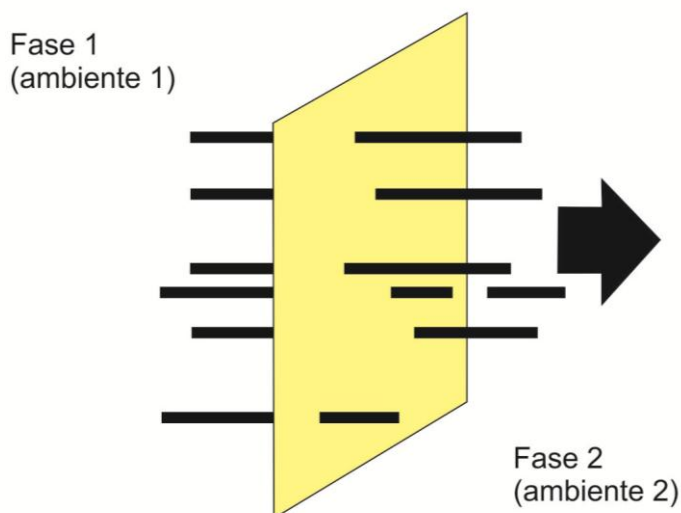


Fig. IV.53. Proceso de difusión a través de un material

A su vez, el desarrollo del proceso de difusión está determinado por: el tamaño de las moléculas de la sustancia que se difunde y la existencia de huecos entre las moléculas de polímero y el tamaño de esos huecos. Por otra parte, la presencia de huecos en un polímero depende del estado del polímero (vítreo, elástico o cristalino) en las condiciones de uso.

La permeabilidad de un material se cuantifica mediante su coeficiente de permeabilidad. Para entender su significado, supongamos una capa de polímero de espesor Δx (cm) y superficie S (cm²), dispuesta entre dos ambientes que se encuentran a una diferencia de presión ΔH (cmHg) (Fig. IV.54). La cantidad de gas transmitido ΔQ (cm³) durante un cierto tiempo Δt (s) será:

$$\Delta Q / \Delta t = P \cdot S \cdot (\Delta H / \Delta x) \quad \text{Ec. IV.16}$$

siendo P el coeficiente de permeabilidad del polímero respecto al gas:

$$P = \frac{(\text{cantidad de gas}) (\text{espesor})}{(\text{área}) (\text{tiempo}) (\text{presión})} \quad \text{Ec. IV.17}$$

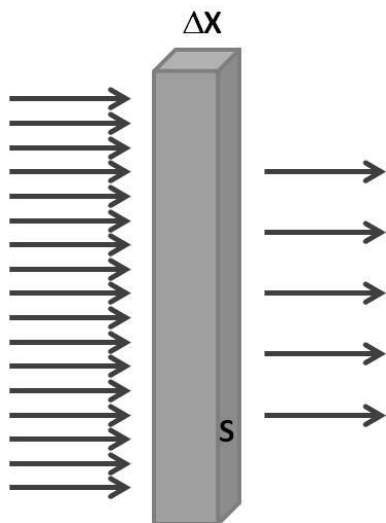


Fig. IV.54. Permeabilidad de un material

IV.2.8. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

El predominio de enlaces covalentes en los polímeros es responsable de que sean malos conductores de las cargas eléctricas y por tanto tengan interés como aislantes de la corriente. Su resistividad es elevada (la resistividad es el inverso de la conductividad). Como consecuencia de esta característica sobre la superficie del polímero se pueden acumular cargas electrostáticas, esta cuestión es importante pues la electricidad estática atrae las cargas existentes en el ambiente como polvo, partículas de contaminantes, etc., siendo una propiedad a considerar en la elección de fundas, vitrinas marcos, material de embalaje, exposición, etc.

Se debe decir que esta característica está relacionada con la existencia de grupos polares en la estructura del polímero.

Para valorar la conductividad eléctrica y en consecuencia la acumulación de cargas electrostáticas se debe estudiar la constante dieléctrica del polímero (ϵ).

En la tabla IV 9 se muestran valores de la constante dieléctrica de algunos polímeros

Tabla IV.9- Constante dieléctrica de algunos polímeros

Polímero	Constante dieléctrica (ϵ)
Polipropileno	2,2
Polietileno	2,3
Poliestireno	2,6
Policloruro de vinilo (rígido)	2,8
Policarbonato	2,9
Polietilentereftalato	3,0
Nylon 6,6	4,0

IV.3 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN

Según la IUPAC la degradación de un polímero es un cambio químico que da lugar a transformaciones que afectan a su composición original y repercuten en sus propiedades y prestaciones iniciales [HORIE, ET AL., 2003]. Cuando se trata de materiales constituidos por polímeros que han sido sometidos a algún tipo de procesado, estas transformaciones pueden ser de tipo físico, tal es el caso de la pérdida de algún aditivo, como por ejemplo plastificantes, o bien de tipo químico. En este último caso, el polímero experimenta cambios en su composición química y estos, a su vez, provocan variaciones en sus propiedades físicas iniciales (color, resistencia, flexibilidad, solubilidad, etc.). Además cualquiera de esos procesos puede ir acompañado de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs).

Las causas responsables de estas transformaciones son, por una parte, la composición y estructura del polímero, así como la naturaleza de sus aditivos y, por otra, las condiciones ambientales en las que se encuentran [SAN ANDRÉS ET AL., 2010].

IV.3.1. COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DEL POLÍMERO

Una de las principales causas de alteración de los polímeros es su propia composición química. Dentro de ésta hay que destacar la existencia de determinados grupos químicos que pueden estar presentes en la cadena principal o bien en las ramificaciones, según se trate de un polímero de estructura lineal o ramificada.

Cualquier reacción química que afecte a un compuesto orgánico implica una ruptura de enlaces covalentes, por tanto, el valor de las energías de enlace puede informar sobre la estabilidad de una cierta unión o grupo químico (Tabla IV 10).

Tabla IV 10. Energías de enlace de algunos grupos químicos presentes en polímeros sintéticos

Enlace	Energía (kJ·mol ⁻¹)	Enlace	Energía (kJ·mol ⁻¹)	Enlace	Energía (kJ·mol ⁻¹)
C - F	485	N - H	464	C = O	732
C - H	416	O - H	391	C = C	612
C - O	361				
C - C	349				
C - Cl	340				
C - N	307				

Sin embargo, en el caso de los polímeros, éste no es el único factor determinante y, en consecuencia, los grupos químicos o enlaces implicados en estas reacciones pueden mostrar una reactividad química diferente a la que presentan en las moléculas sencillas. Una de las razones es que en los polímeros, estos grupos se encuentran unidos de manera repetitiva a lo largo de la cadena, ya que forman parte de su unidad estructural y, por tanto, están muy próximos entre sí. Esta disposición puede favorecer la reacción entre los mismos (reacciones intramoleculares) dando lugar a estructuras cíclicas.

Un ejemplo de estas reacciones de ciclación intermolecular es la que experimenta el ácido poliacrílico, polímero que en su estructura presenta grupos carboxílicos (-COOH) laterales que, en determinadas condiciones, dan lugar a una reacción de deshidratación produciendo el anhídrido cíclico correspondiente [STUART, 2002: 194] (Figura IV.55).

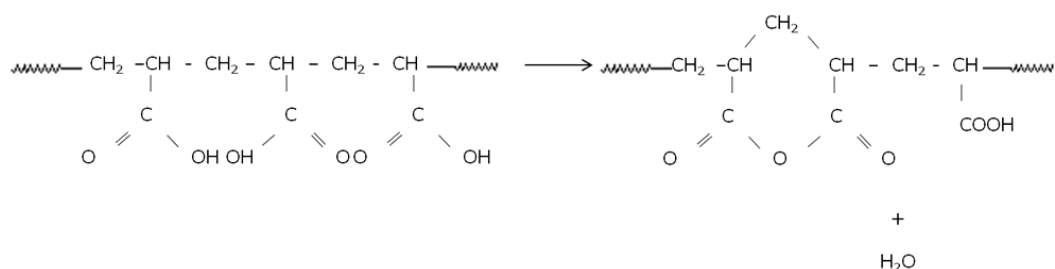


Fig. IV. 55. Deshidratación intermolecular por ciclación de unidades del ácido poliacrílico

Además, hay otros factores de orden estructural, tales como su conformación espacial y su temperatura de transición vítrea que, son responsables de que la propia matriz polimérica favorezca la estabilidad del material o, por el contrario, propicie su alteración [McNEILL, 1992]. Como ya se ha explicado en el apartado IV.2.2.2., cierto tipo de conformaciones o configuraciones espaciales facilitan la ordenación y empaquetamiento de las cadenas y proporcionan, por tanto, polímeros cristalinos o semi-cristalinos, mientras que otras priorizan las estructuras amorfas.

Así, en el caso de polímeros ramificados, las configuraciones *tácticas* (*isotáctica* y *sindiotáctica*) favorecen la cristalinidad, puesto que permiten la ordenación y aproximación de las cadenas, mientras que la configuración *atáctica*¹⁷ da lugar a polímeros amorfos. Por otra parte, cuando se trata de polímeros ramificados con dobles enlaces en su cadena principal, la configuración *trans* facilita el grado de ordenación o cristalinidad, mientras que la configuración *cis* no lo hace posible (véase Fig. IV.23, configuraciones *cis* y *trans* del 1,4 poli(isopreno)).

Según lo anterior, la cristalinidad dificulta la difusión de los agentes responsables de la transformación química de los polímeros y la accesibilidad a sus correspondientes grupos reactivos. Por tanto, para una determinada composición química, los polímeros cristalinos o semi-cristalinos serán más estables que los que presentan una estructura amorfa.

Otra propiedad importante que influirá en la estabilidad del polímero es la temperatura de transición vítrea (T_g), que tal y como se ha definido es la temperatura a la que el polímero recibe la energía calorífica suficiente para que sus cadenas

¹⁷Cabe recordar que las configuraciones *tácticas* presentan una determinada ordenación de los grupos sustituyentes: *isotáctico*, los grupos sustituyentes están en el mismo lado de la cadena y *sindiotácticos* se disponen alternativamente. Mientras que en las configuraciones *atácticas* ramificaciones están distribuidos al azar.

experimenten un cierto desplazamiento relativo; a medida que esta energía aumenta (es decir se produce un aumento de temperatura) este desplazamiento se intensifica, hasta que finalmente el polímero funde.

Algunas reacciones químicas no tienen lugar cuando el polímero se encuentra por debajo de su T_g . En estas condiciones las cadenas poliméricas no tienen capacidad de vibración, sus cadenas (principal y ramificaciones) están “fijas” y sus enlaces o grupos químicos son menos reactivos. [MILLS Y WHITE, 1996: 164].

Aunque las características descritas afectan a la estabilidad de los polímeros, no cabe duda de que uno de los factores más importantes responsable de su reactividad es su propia composición química que, al igual que en el caso de los compuestos orgánicos de pequeño tamaño, determina el tipo de reacciones químicas en las que puede intervenir [SAN ANDRÉS Y DE LA VIÑA, 2004: 226-246]. A partir de los grupos químicos más característicos de los polímeros sintéticos se pueden establecer diferentes categorías de compuestos. Asimismo, cada una de estas categorías presenta ciertas peculiaridades respecto a su reactividad (tabla IV.11), algunos de cuyos aspectos más relevantes se señalan a continuación [BRYDSON, 1988: 90-91]:

- Las poliolefinas, como el poli(etileno) (PE) y el poli(propileno) (PP) contienen únicamente enlaces C-C y C-H bastante estables. Por tanto, en principio pueden considerarse químicamente inertes. No obstante, en las condiciones apropiadas pueden experimentar reacciones de sustitución (p. ej. halogenación).

Por otra parte el LDPE¹⁸ y el PP presentan átomos de C terciarios que son puntos reactivos a partir de los que se pueden producir reacciones de oxidación.

- Los polímeros clorados, tales como el poli(cloruro de vinilo) (PVC) experimentan fácilmente reacciones de eliminación en las que intervienen las uniones C-H y C-Cl; como consecuencia de este proceso se forman dobles enlaces conjugados a lo largo de la cadena del polímero. A partir de éstos se pueden desarrollar reacciones de oxidación y de entrecruzamiento.

Asimismo, la degradación del PVC va acompañada de la eliminación de cloruro de hidrógeno (HCl) sustancia que puede afectar negativamente a los objetos

¹⁸ El poli(etileno) de baja densidad (LDPE) se caracteriza porque presenta ramificaciones a lo largo de su cadena principal. Esta peculiaridad impide una buena aproximación de sus cadenas, por lo que el producto final es menos denso (de donde deriva su denominación).

próximos al polímero, tal es el caso de los metales y de los materiales celulósicos y protéicos.

- Los cauchos elastómeros contienen dobles enlaces ($C=C$) que reaccionan fácilmente con agentes oxidantes (O_2 y O_3) y compuestos halogenados. Estas reacciones provocan una disminución progresiva del tamaño molecular, acompañado de rigidez y pulverulencia.

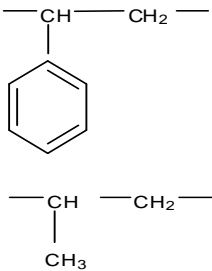
- Ciertos grupos químicos son sensible a las reacciones de hidrólisis; este es el caso de los ésteres [$-C(O) O-$], amidas [$-C(O)NH-$] y carbonatos [$-OC(O)O-$]. Cuando estos grupos se encuentran en la cadena principal, su hidrólisis provoca una reducción del tamaño molecular. Sin embargo, si se disponen en cadenas laterales o ramificaciones, las consecuencias de estas reacciones no afectan a la longitud de la cadena principal, sino a otras propiedades como la solubilidad del compuesto. Por otra parte, hay que tener en cuenta que estos procesos de hidrólisis van acompañados de la formación de compuestos de carácter ácido. Este es el caso del ester: poli (acetato de vinilo) (PVAc), en el que la hidrólisis de los grupos acetato [$CH_3CO(O)-$] presentes en las cadenas laterales, da lugar a la formación de ácido acético [$CH_3C(O)OH$].

- El grupo hidroxilo ($-OH$) es muy reactivo. Esta característica es especialmente importante en el caso de la molécula de celulosa (biopolímero) y en el poli (alcohol vinílico) o alcohol polivinílico (PVAL o PVOH). Los grupos hidroxilo pueden experimentar reacciones de oxidación y transformarse en grupos carboxílicos [$-C(O) OH$], como ocurre en el caso de la celulosa; también pueden intervenir en reacciones de eliminación intramoleculares, que dan lugar a estructuras insaturadas ($C=C$), o intermoleculares, que van acompañadas de un proceso de entrecruzamiento por formación de uniones éter ($-O-$) entre cadenas.

- Los grupos carbonilo ($C=O$) actúan como grupos cromóforos, por tanto favorecen el desarrollo de reacciones provocadas por la acción de la luz. Por otra parte, su formación, como consecuencia de la degradación del polímero, va acompañada del amarilleamiento de éste.

- Como ya se ha mencionado, la unión $C-H$ de los átomos de C terciarios, tales como los existentes en el PE de baja densidad, el PP, el poli(estireno) (PS) y los poliacrilatos, puede experimentar una ruptura homolítica. Los radicales libres así formados son muy inestables e intervienen en otras reacciones.

Tabla IV.11- Reacciones características de ciertos grupos químicos

Grupo químico		Tipo de reacciones
Doble enlace	$C = C$	Adición (oxidación)
Hidroxi	$O-H$	Oxidación, eliminación (deshidratación / reticulación)
Halogenuro de alquilo	$C-Cl$	Eliminación (deshidrocloración)
Ester	$[-C(O)O-]$	Hidrólisis
Amida	$[-C(O)NH-]$	
Carbonato	$[-OC(O)O-]$	
Carbonilo	$C=O$	Cromóforo (absorción de luz)
C terciario		Oxidación

IV.3.2. PRESENCIA DE ADITIVOS

El proceso de transformación de los materiales poliméricos va asociado a su aditivado (Véase Tabla III.3). Algunos de estos aditivos pueden afectar al comportamiento a largo plazo de los objetos obtenidos mediante este proceso. Así, los plastificantes y lubricantes pueden ser fácilmente exudados, lo que provoca modificaciones considerables en el aspecto de las superficie, bien sea por la formación de craquelados, aumento de la pegajosidad y retención de polvo, o por la aparición de depósitos de partículas. Además, la eliminación de plastificantes, va asociada a la pérdida de elasticidad por parte del polímero y su consiguiente deformación.

En la figura IV.56 se muestran dos ejemplos de este tipo de alteraciones. Una de las imágenes corresponde a una obra de la artista portuguesa Lourdes Castro; se trata de un libro realizado con láminas de acetato de celulosa que presentan una acusada deformación debida a la pérdida de plastificante [CUDELL, A. ET AL, 2012]. La

otra imagen muestra un detalle de una pieza de nitrato de celulosa que forma parte de un tecnógrafo, instrumento utilizado en el siglo pasado para el trazado de líneas y ángulos en dibujo técnico. En este caso, la pérdida de plastificante es responsable de la formación de importantes craquelados sobre la superficie [DE LA ROJA ET AL., 2013].

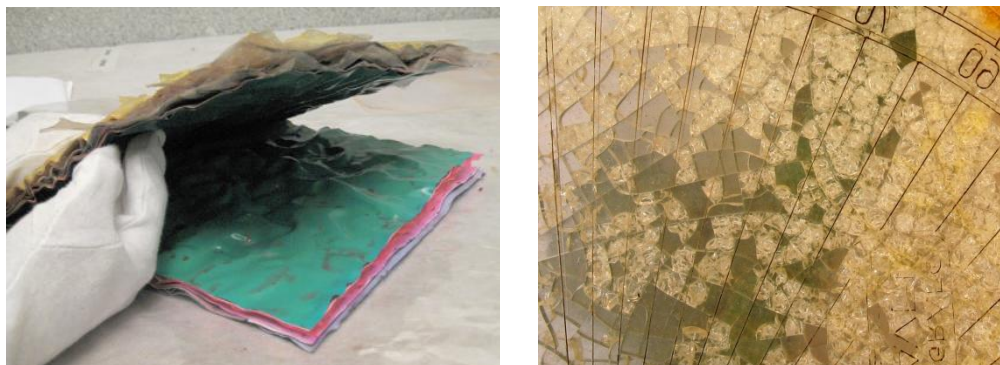


Fig. IV.56.Efectos de la pérdida de plastificante: a) Libro elaborado con láminas de acetato de celulosa (obra de Lordes Castro); b) Detalle de uno de los elementos de un tecnógrafo elaborado con nitrato de celulosa

Ciertos aditivos ejercen un efecto inhibitor de las reacciones implicadas en la degradación química de los polímeros. Este es el caso de los antioxidantes, estabilizantes y los anti-UV. Sin embargo, en otros casos este efecto no es tan claro.

Por ejemplo, el rutilo, una de las formas del dióxido de titanio (TiO_2) es un pigmento muy empleado como aditivo de plásticos. Según la literatura puede actuar como agente fotosensibilizador del polímero y favorecer su oxidación; pero, también se apunta la posibilidad de que ejerza un efecto protector frente a la acción de la luz, debido a su potente acción reflectante de la luz y su capacidad de absorber la radiación UV [NICHOLSON, 1991: 136-137].

Así, en un reciente estudio realizado sobre un conjunto de obras de Salvador Vitoria se ha constatado el efecto protector que el blanco de titanio ejerce sobre las piezas de poli (metacrilato de metilo) utilizadas como elemento constructivo de unas cajas de luz de este artista [SANTOS, ET AL., 2012]

IV.3.3. CONDICIONES AMBIENTALES

Los factores extrínsecos responsables de la degradación de los polímeros se pueden clasificar en dos grandes grupos: mecánicos y químicos, aunque no se debe olvidar la degradación provocada por la acción de microorganismos (biodegradación), esta última no se revisará en este Capítulo, por no ser objeto de esta investigación.

Respecto a los factores de tipo mecánico, éstos pueden aparecer en dos etapas de la vida de los materiales plásticos: durante su procesado y en el transcurso de las diferentes acciones externas a las que se somete el polímero durante toda su vida útil.

Como ya se ha explicado, el procesado es una operación asociada a la transformación del polímero en un producto de utilidad práctica (láminas, tubos, espumas, etc.). En su transcurso el polímero es sometido a procesos de extrusión o inyección, acompañados de un aumento de temperatura y en presencia de oxígeno; todas ellas son condiciones propicias para un proceso de degradación.

Se ha comprobado que la acción de cizalla aplicada al polímero fundido durante su procesado, provoca ruptura de enlaces y la aparición de especies radicáticas inestables que pueden contribuir a su degradación [AREIZAGA ET AL. 2002: 412-414]

En la Tabla IV 12, se recogen las principales especies radicáticas asociadas a la degradación mecánica de algunos polímeros.

Tabla IV 12 - Especies radicáticas asociadas a la degradación mecánica de algunos polímeros

Polímero	Ruptura homolítica de la unidad estructural	Especies radicáticas formadas
PE		$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2\sim$
PP		$\sim\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\sim$
PVOH		$\sim\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\sim$
PMMA		$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C(O)OCH}_3}{\text{C}}\cdot + \cdot\text{CH}_2-\underset{\text{C(O)OCH}_3}{\text{C}}\sim$

La degradación mecánica también es consecuencia de las tensiones de flexión, torsión o elongación asociadas a la vida útil del polímero. A todo lo anterior hay que añadir los procesos de molienda a los que son sometidos los materiales plásticos durante su reciclado.

Hay una degradación mecánica que es característica de los polímeros amorfos [poli(metacrilato de metilo, poli(estireno) y policarbonato]. Es un efecto conocido como craquelado por estrés ambiental "Environmental Stress Cracking" (ESC) y se trata de un agrietamiento o micro-fisurización que aparece en ciertos polímeros termoplásticos.

Este efecto se atribuye a la acción de disolventes y a la acción de tensiones externas. (Fig. IV. 57)

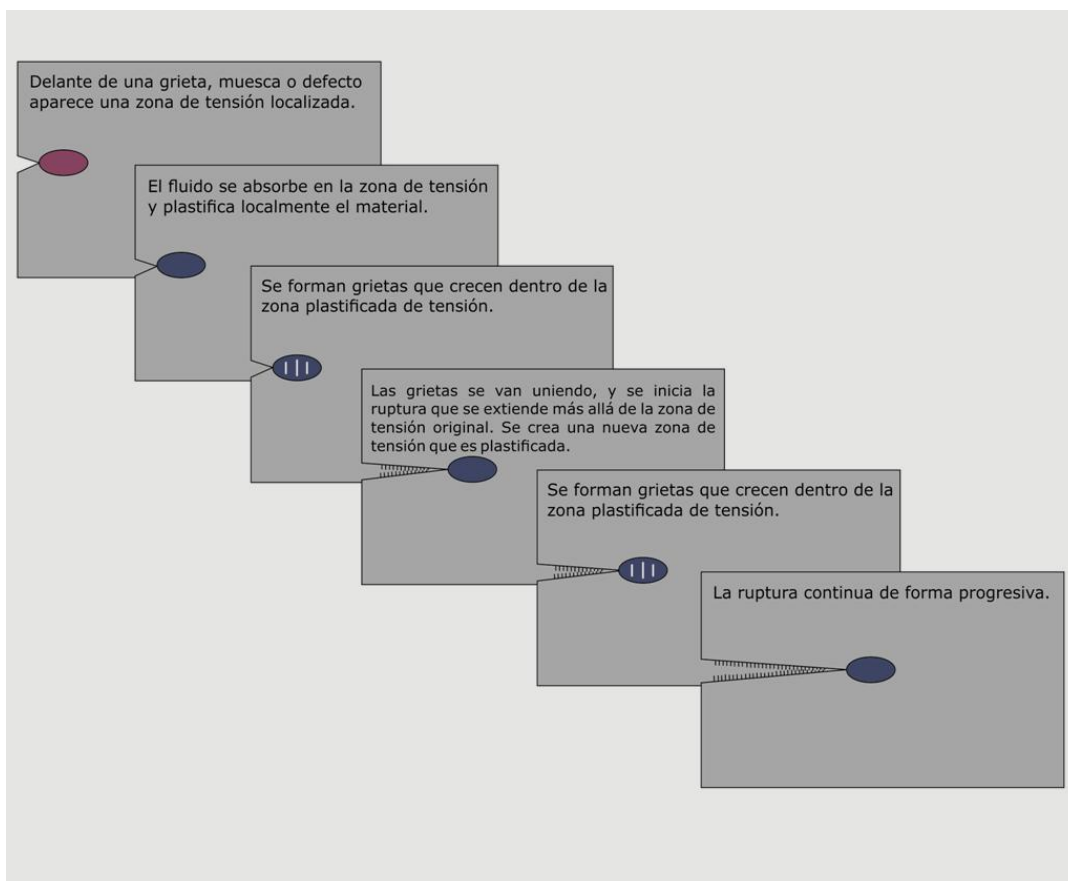


Fig. IV.57. Etapas propuestas en los fallos mecánicos provocados por ESC

Las siguientes figuras (de la Fig. IV.58 a la Fig.IV.60) representan este efecto provocado por la acción de la acetona, disolvente polar de bajo peso molecular, sobre distintos polímeros transparentes: poli (estireno), poli (metil metacrilato) y poli (carbonato). En todos los casos se añade el disolvente sobre la superficie del material plástico y se observa la degradación mecánica producida sobre el material, tanto a nivel macroscópico como microscópico, utilizando un microscopio estereoscópico.



Fig. IV.58. Acción de la acetona sobre una funda de CD donde la cubierta está compuesta por PS cristal (transparente) y la base de PS de choque o alto impacto (aditivado con pigmento negro)

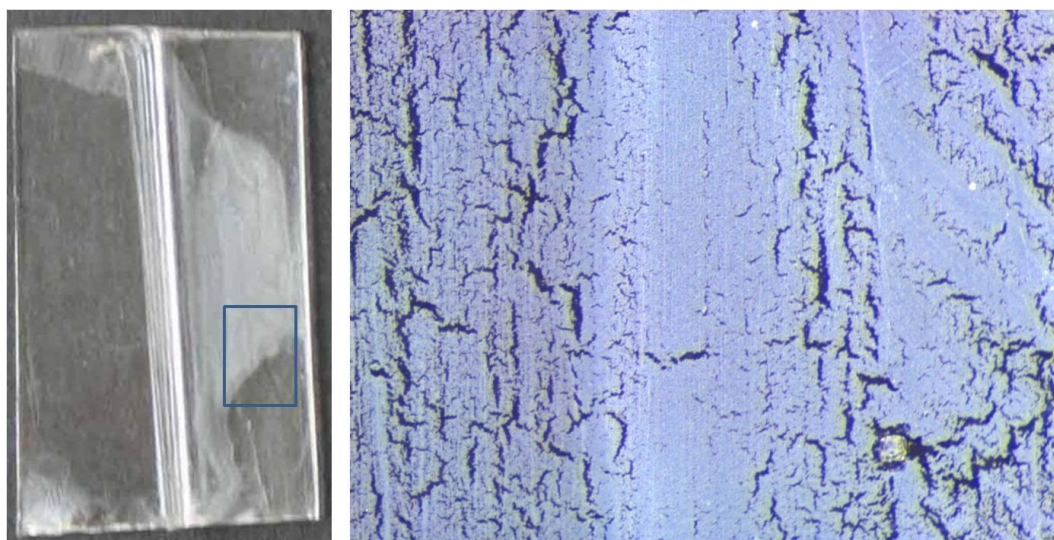


Fig. IV.59. Acción de la acetona sobre plancha de PC

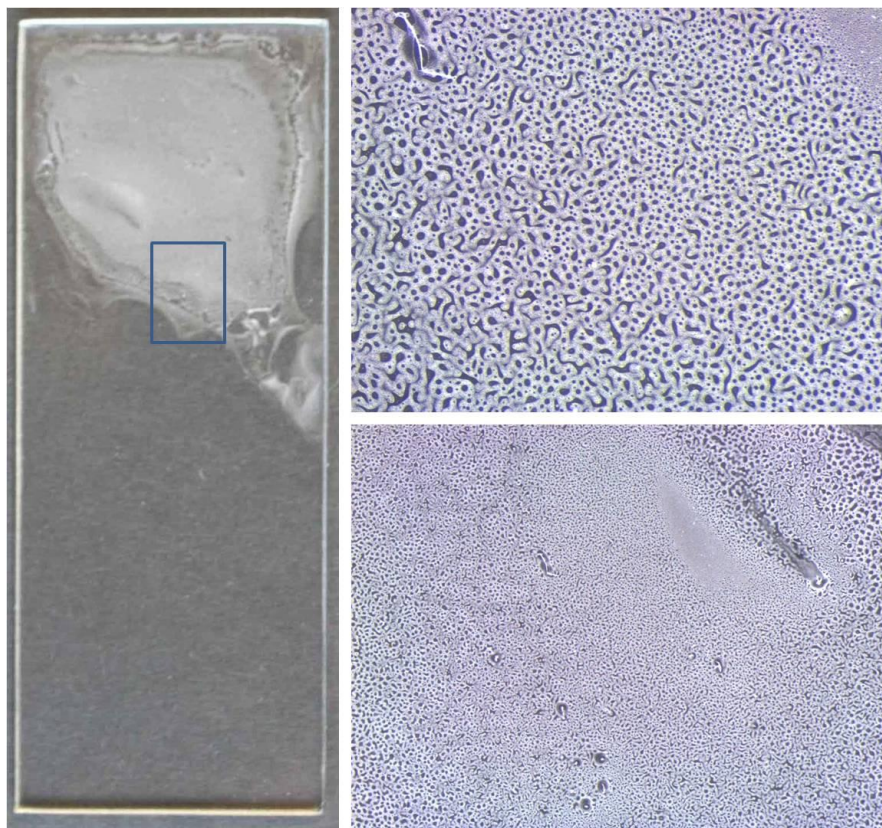


Fig. IV.60. Acción de la acetona sobre plancha de PMMA

Asimismo, los factores responsables de la degradación de tipo químico se clasifican en los siguientes grupos: termodescomposición, oxidación, hidrólisis y fotodegradación.

Termodescomposición

Las reacciones de termodescomposición o degradación térmica se pueden producir en ausencia de oxígeno (pirólisis) o en presencia de éste (termooxidación). La tendencia de los polímeros a experimentar reacciones de tipo pirolítico tiene relación con las energías de enlace asociadas a su composición química (Tabla IV.10.) y para que ocurran es necesario alcanzar niveles de temperatura relativamente elevados, por ejemplo: poli(carbonato) (PC) ($\sim 425^{\circ}\text{C}$), copolímero poli(etileno/polipropileno) ($\sim 415^{\circ}\text{C}$), poli(etilentereftalato) (PET) ($\sim 390^{\circ}\text{C}$), poli(estireno) (PS) ($\sim 375^{\circ}\text{C}$), poli(metacrilato de metilo) (PMMA) ($\sim 320^{\circ}\text{C}$), poli(acetato de vinilo) (PVAc) ($\sim 310^{\circ}\text{C}$) [McNEILL, 1992]. Por tanto, en estos casos las reacciones de tipo pirolítico no son significativas, puesto que durante su procesado no se alcanzan valores tan altos de la temperatura.

Sin embargo, otros polímeros son muy sensibles a los efectos de la temperatura; dentro de éstos hay que destacar el poli(cloruro de vinilo) (PVC) que puede experimentar termodescomposición a temperaturas inferiores a 200°C. Esta inestabilidad ya se pone de manifiesto durante su procesado, por esta razón, este polímero se aditiva con una cantidad importante de plastificante de manera que pueda ser transformado a temperaturas dentro del intervalo (100–200°C). La temperatura de procesado dependerá de la naturaleza y dosificación de estos aditivos [SASHOUA, 2001; GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA ET AL. 2008].

Estos procesos de descomposición son característicos de los polímeros obtenidos mediante un proceso de polimerización por adición y pueden ocurrir *al azar* (a lo largo de la cadena) o *en cadena* (iniciándose en un extremo de ésta) [HORTA, 1991: 466-467; BILLMEYER, 1978: 375]. En el primer caso, como su nombre indica, la fragmentación es al azar y a lo largo de la cadena, produciendo fragmentos de menor tamaño que el polímero de partida pero de tamaño muy superior al de las unidades del monómero. En este caso el producto es una mezcla polidispersa de fragmentos de distintos tamaños; así ocurre, por ejemplo en el PS (Fig. IV.61). Por el contrario, en la descomposición *en cadena* se produce la liberación sucesiva de unidades de monómero; en este caso la ruptura radicalica de enlaces tiene lugar en un extremo de la cadena del polímero. Esta reacción se conoce también como *despropagación* y se puede considerar la reacción inversa a la polimerización por adición, formándose grandes cantidades de monómero; este es el caso del poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Estos dos tipos de reacciones pueden ocurrir separadamente o en combinación (Fig. IV.62). Asimismo, pueden ser iniciadas térmicamente o por la energía radiante u otro tipo de agente externo como el O₂.

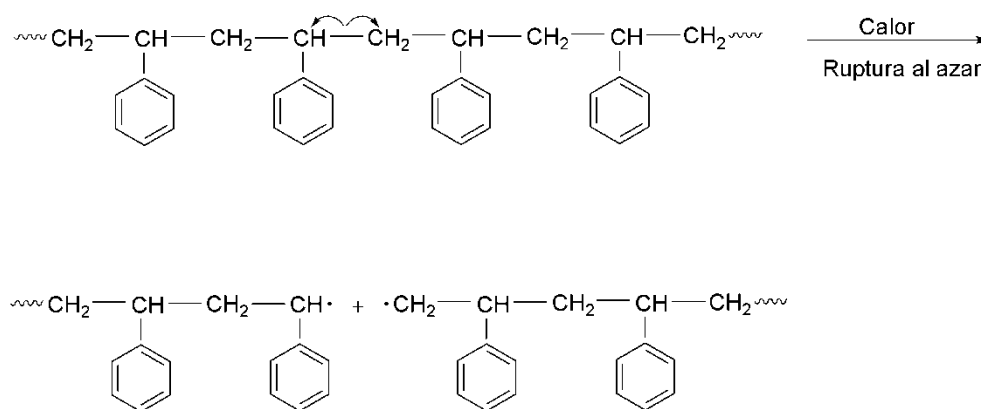


Fig. IV 61. Reacción de termodescomposición al azar del poliestireno (PS)

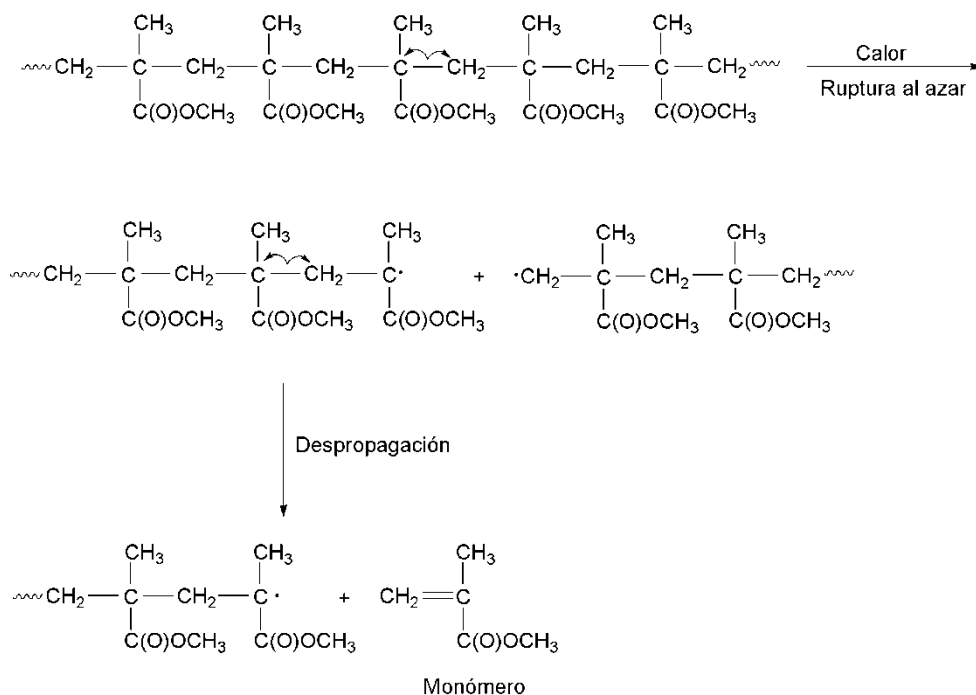


Fig. IV 62. Reacción de termodescomposición *al azar* y *en cadena* (despropagación) del poli (metacrilato de metilo) (PMMA)

En ciertos polímeros los procesos pirolíticos o de termodescomposición pueden afectar a los grupos laterales o ramificaciones. Este es el caso del PVC y del PVAc en los que se elimina cloruro de hidrógeno (HCl) y ácido acético [$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$], respectivamente. En ambos, el proceso va acompañado de la formación de dobles enlaces conjugados en la cadena principal (Fig. IV.63. y Fig. IV.64.)¹⁹ que, a su vez, pueden promover reacciones de oxidación y fotodegradación.

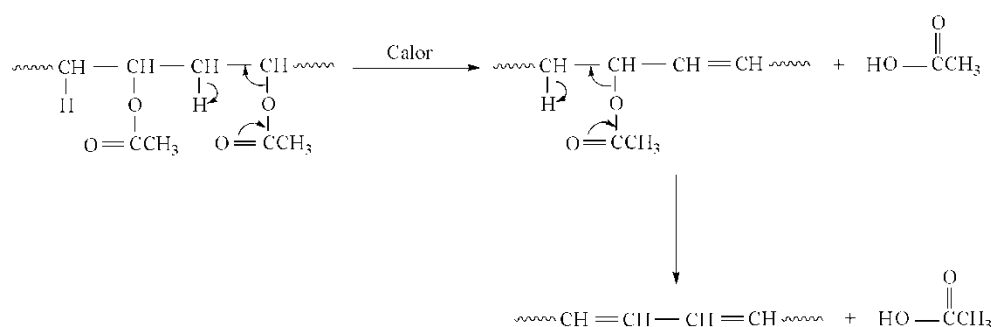


Fig. IV 63. Reacción de termodescomposición del poliacetato de vinilo (PVAc)

¹⁹ En estos casos no se sabe con exactitud el tipo de ruptura de enlaces (radicálico o iónico)

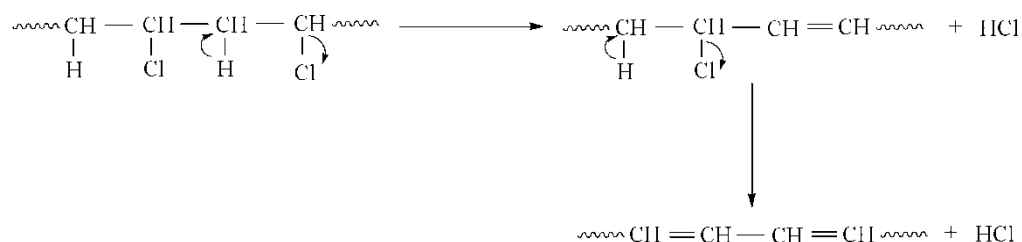


Fig. IV 64. Reacción de termodescomposición del policloruro de vinilo(PVC)

Oxidación

Los gases atmosféricos pueden provocar cambios químicos. Dentro de estos se destaca la acción del oxígeno en combinación con la temperatura (termo-oxidación) o con la luz (foto-oxidación).

Los procesos de oxidación de los polímeros siguen un mecanismo en etapas de tipo radicalico. La primera etapa (iniciación) es promovida por una fuente de energía (térmica o radiante). Los radicales libres así formados experimentan sucesivos procesos de oxidación en la etapa de propagación; como consecuencia, se forman peróxidos e hidroperóxidos, ambos inestables. Finalmente, en la etapa de terminación, estas especies químicas reaccionan entre sí dando lugar a productos estables (Fig. IV 65).

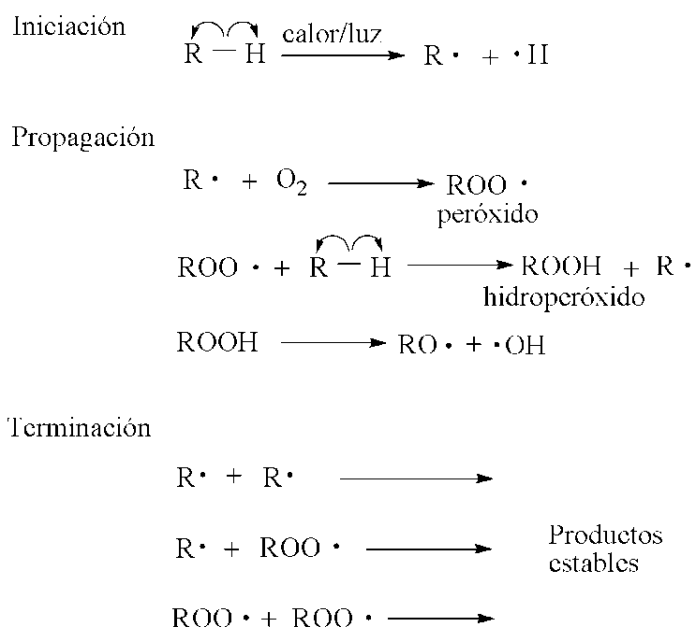


Fig. IV 65. Mecanismo general de las reacciones de oxidación (termooxidación y fotooxidación)

Conviene señalar que cuando el radical peróxido ($-O-O-$) o hidroperóxido ($-O-OH$) se forma a partir de un C terciario, se pueden generar grupos cromóforos como, por ejemplo, el grupo carbonilo ($C=O$), que son responsables del amarilleamiento del polímero (Fig. IV 66).

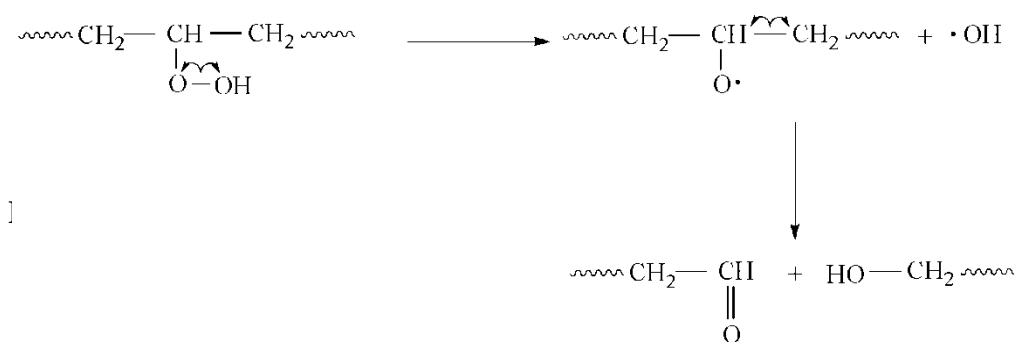


Fig. IV 66. Proceso de formación de grupo carbonilo a partir de un hidroperóxido

Hidrólisis

Estas reacciones afectan a los polímeros obtenidos mediante un proceso de polimerización por condensación, en el que además del polímero se forman otros productos de pequeño tamaño (normalmente agua). El proceso inverso a esta reacción se conoce como hidrólisis. Para su desarrollo es necesaria la presencia de agua y, además, que el medio sea ácido (hidrólisis ácida) o básico (hidrólisis básica).

Por tanto, para que este tipo de degradación polimérica tenga lugar, es necesario que en la cadena principal del polímero o en sus ramificaciones existan grupos hidrolizables; tal es el caso de poliésteres, poliamidas y PVAc. En este último los grupos hidrolizables están en las cadenas laterales o ramificaciones. Hay que señalar, que este tipo de proceso no es significativo a temperatura ambiente y pH neutro.

Fotodegradación

Las reacciones promovidas por la acción de la luz pueden ser fotolíticas o fotoquímicas. Las primeras están provocadas por la acción exclusiva de la luz, mientras que las segundas se deben a la acción combinada de ésta con algún otro agente, como por ejemplo el O_2 (fotooxidación) o la humedad [SAN ANDRÉS Y DE LA VIÑA, 2004: 383 – 392].

La energía asociada a la radiación electromagnética se conoce como energía radiante y puede considerarse formada por pequeños paquetes o cuantos de energía (fotones). Su energía está determinada por su longitud de onda (λ) o su frecuencia (ν), y su valor viene regido por la ecuación de Planck; por tanto, la energía radiante asociada a un mol de fotones será: $E = 119.255 / \lambda$ (kJ/mol).

Puesto que el intervalo de longitudes de onda que corresponde a la luz visible es aproximadamente de 400 a 750 nm, su contenido energético estará dentro del intervalo de 298 a 159 kJ/mol (71–38 kcal/mol). Por tanto, la luz azul tiene más energía radiante que la luz roja y, lógicamente, la radiación ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) es más energética que la radiación visible ($E_{UV} > 298$ kJ/mol).

Para que una reacción fotolítica tenga lugar, es necesario que el contenido energético de la radiación sea suficientemente elevado como para provocar la ruptura de enlaces. Según los valores de energía de enlace recogidos en la Tabla IV 10, se deduce que muchos polímeros son estables frente a la acción de la luz. Sin embargo, hay que recordar que en su procesado se pueden producir ciertas degradaciones mecánicas y termooxidativas, que provocan la aparición de grupos peróxido inestables ($-O-O-$) ($E_{\text{enlace}} = \sim 150$ kJ/mol) y grupos cromóforos absorbentes de la radiación electromagnética, tal es el caso de los grupos carbonilo ($C=O$) y dobles enlaces conjugados ($-C=C-C=C-$). Estos grupos absorbentes pueden estar presentes en la estructura original del polímero, tal es el caso del anillo aromático del poli(estireno). La energía radiante absorbida por estos grupos es transferida a otro enlace de la estructura, por ejemplo una unión C-H, y provoca su ruptura.

Sin embargo, resultan mucho más frecuentes las reacciones fotoquímicas, especialmente fotooxidación. Estas siguen un mecanismo radicalico que se desarrolla en etapas y que de manera general se ha recogido en la Fig.IV 65. Se trata de cambios químicos iniciados por la acción de la luz y en los que interviene otro agente químico. Bajo el término de fotooxidación se incluyen una gran variedad de reacciones que afectan mayoritariamente a los compuestos orgánicos y que son responsables de su oxidación. Las consecuencias de este tipo de reacciones se evidencian por un acusado amarilleamiento y por fragmentación y pérdida de elasticidad (Figura IV 67).



Fig. IV 67. Imágenes de tuberías de PVC a) amarilleamiento, b) fragmentación

Alteraciones provocadas por efectos combinados

Los polímeros suelen estar en contacto con otras sustancias orgánicas o inorgánicas que pueden tener su origen en, por ejemplo: el procesado del material, su mezcla con otros aditivos o cargas, la manufactura de materiales compuestos, la contaminación (externa o interna), etc. Estas sustancias son, por ejemplo, partículas metálicas, polvo ambiental, pigmentos y compuestos orgánicos volátiles (COV). Como consecuencia de la influencia de estas sustancias y de la acción de la luz, el O_2 del aire puede adquirir una forma excitada y provocar una degradación oxidativa del material. Las energías necesarias para que estos procesos tengan lugar son mucho más bajas que las que corresponden a los procesos fotolíticos, por lo que se pueden producir fácilmente dentro de la región del espectro correspondiente a la radiación visible.

En cuanto a piezas realizadas con materiales compuestos, cabe decir que es necesario efectuar, tanto el análisis para la caracterización de cada material, como el estudio de la relación y la influencia de la degradación de unos materiales sobre otros.

La figura IV 68 [DE LA ROJA ET AL, 2012] muestra un tecnógrafo, dispositivo que combina las funciones de una regla paralela graduada y un transportador de ángulos, utilizado en diseño arquitectónico e ingenieril.

Los materiales presentes son: nitrato de celulosa (transportador de ángulos), acetato de celulosa (regla graduada) y piezas de unión metálicas. La identificación de los materiales y el estudio de las diferentes degradaciones presentes son indispensables para elaborar una propuesta de conservación de la pieza.

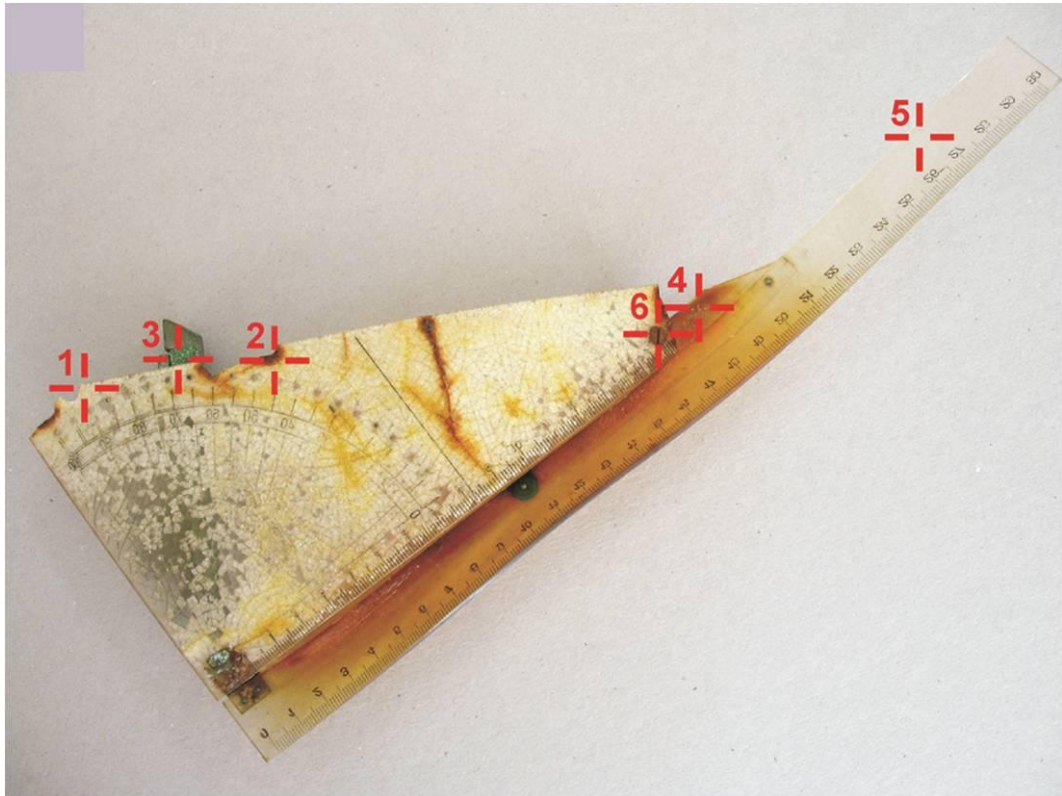


Fig. IV 68. Tecnógrafo. Material compuesto: nitrato de celulosa, acetato de celulosa y metal

En la figura IV 69 se muestran las degradaciones de los distintos materiales presentes, que se observan a simple vista, también se pone de manifiesto la influencia de la degradación del nitrato de celulosa sobre el acetato de celulosa observándose como en las zonas de unión la degradación es mayor. Además ambos materiales plásticos emiten óxidos de nitrógeno, ácido nítrico y ácido acético que promueven la corrosión de las partes metálicas del tecnógrafo.

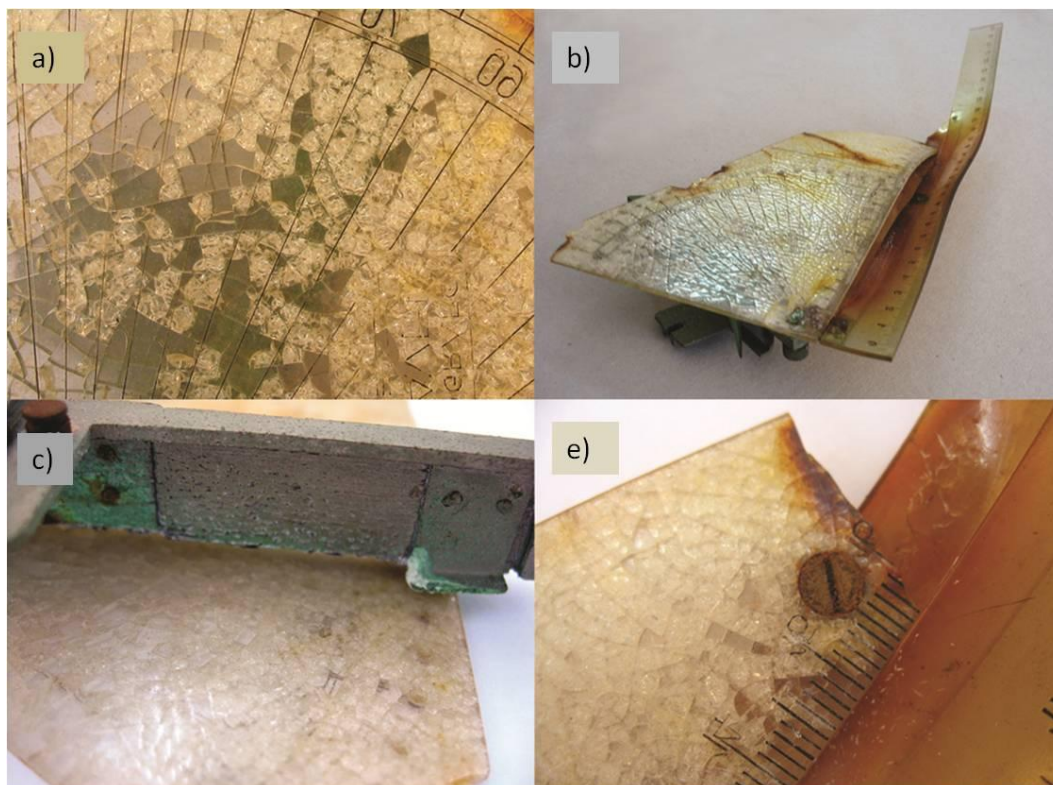


Fig. IV 69. Degradaciones. a) Fisuras, grietas, craquelados, pérdida de brillo y transparencia, exudación de plastificante, b) amarilleamiento, distorsión, contracción de material, c) y e) corrosión de partes metálicas

CAPÍTULO V

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

V.1 INTRODUCCIÓN

En este Capítulo se describe la metodología experimental seguida en el desarrollo de esta investigación. Se incluyen las técnicas de análisis y de ensayo utilizadas para la caracterización de materiales objeto de estudio, junto con los protocolos de envejecimiento artificial aplicados para evaluar su comportamiento a largo plazo.

Respecto a las técnicas de análisis y ensayo, se explica el fundamento físico o químico en el que están basadas, además de las leyes a las que obedecen. Asimismo, se detalla la propia metodología aplicada que incluye el proceso de preparación de la muestra, que ha sido adaptado a las características del tipo de material y las necesidades de cada técnica. También se detalla el equipamiento utilizado, sus características técnicas y las condiciones de trabajo a las que se han realizado los análisis y ensayos. Por otra parte, para la aplicación de ciertas técnicas ha sido necesario el desarrollo y puesta a punto de un protocolo específico, referido a las condiciones de trabajo más apropiadas para el tipo de materiales investigados y el proceso de preparación de muestras. Estas cuestiones son igualmente tratadas en este Capítulo.

Asimismo, se describen los protocolos seguidos para proceder a los ensayos de envejecimiento artificial acelerado, bajo variables controladas de radiación electromagnética, temperatura y temperatura y humedad, siguiendo la pautas establecidas por las normas ISO y UNE utilizadas en la industria y que resultan más apropiadas para su uso en las investigaciones centradas en el ámbito de la Conservación y Restauración del Patrimonio.

Para la realización de la parte experimental de esta investigación se ha contado con el apoyo de diferentes laboratorios, así como el asesoramiento de personal especializado. Así, además de los equipos disponibles en el Laboratorio de Química aplicada del Departamento de Pintura y Restauración de la Facultad de Bellas Artes y del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, se ha tenido acceso al Laboratorio de Materiales del Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE). Asimismo se ha contado con la colaboración del Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la Universidad Rey Juan Carlos y las recomendaciones del Laboratorio de Ensayos del Centro Tecnológico de Repsol ubicado en Móstoles (Madrid).

V.2. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

La identificación de los materiales poliméricos procesados, es decir de los materiales plásticos, es compleja, puesto que, normalmente, además de la matriz polimérica, contienen múltiples aditivos que afectan a sus propiedades físico-químicas y a su comportamiento a largo plazo. Por esta razón, es necesario el uso de varias técnicas, cuyos resultados son complementarios y, además, permiten una caracterización más precisa de los materiales y de sus transformaciones con el envejecimiento.

Son varias los métodos de análisis que resultan útiles para el estudio de materiales poliméricos. Algunos son simples y se basan en el estudio de ciertas propiedades físicas, tales como: aspecto físico, densidad, dureza, solubilidad, inflamabilidad, ensayo a la llama y medidas de pH [BRAUN, 1999; SHASHOUA, 2008: 120-130; GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, SAN ANDRÉS, 2010; COXON, 1993]. Incluso existen ensayos a la gota que han sido desarrollados específicamente para la identificación de plásticos de nitrato de celulosa [WILLIAMS, 1994], acetato de celulosa [COXON, 1993], PVC [WILLIAMS, 1993], caucho vulcanizado [VERLEYE et al., 2001] y poli (amidas) [ODEGAARD et al., 2000]

También resulta de interés el estudio de la historia de la tecnología asociada a la producción y comercialización de estos materiales, junto con las patentes y marcas de patente que pueden aparecer sobre algunos objetos de diseño industrial elaborados en plástico [GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, SAN ANDRÉS, 2005].

Sin embargo, estos procedimientos son bastante limitados, puesto que, en el mejor de los casos, únicamente proporcionan una información aproximada referente al tipo de polímero, pero no aportan datos sobre su composición exacta ni tampoco informan sobre la presencia y naturaleza de los posibles aditivos. Por esta razón, siempre que sea posible, resulta mucho más apropiado el empleo de técnicas instrumentales de análisis. Son varias las que resultan útiles para el estudio de polímeros [KOENING, 2001; FORREST, 2002; STUART, 2002; BOLGAR ET AL., 2007] y entre ellas se pueden destacar las siguientes: espectroscopia molecular (FTIR y Raman), técnicas cromatográficas (GC-MS, Py-GC-MS y GPC), análisis térmicos (TGA y DSC) y técnicas microscópicas (MO, ME y SEM-EDX). La utilidad de las técnicas indicadas está ampliamente demostrada en el contexto del análisis de materiales relacionados con la Conservación del Patrimonio [STUART, 2007; DERRICK, et al., 1999; MADDAMS, 1994; VAN OOSTEN, 1999; LEARNER, 2001; LAZZARI ET AL., 2011; LAVÉDRINE ET AL., 2012].

Las técnicas analíticas utilizadas en este trabajo han sido las que habitualmente se emplean en el estudio de polímeros y de los materiales resultantes de su procesado. Su aplicación ha tenido por finalidad identificar la composición química de los materiales investigados (matriz polimérica, aditivos y cargas), determinar las propiedades térmicas y mecánicas relacionadas con su uso práctico y estudiar su morfología y propiedades colorimétricas. Asimismo, su aplicación sistemática ha hecho posible determinar las modificaciones químicas y físicas experimentadas por estos materiales como consecuencia de su envejecimiento artificial acelerado.

En los siguientes apartados se describen brevemente cada una de ellas, las condiciones de trabajo y el proceso previo de preparación de las muestras para la realización de los análisis.

V.2.1. TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR.

Las técnicas espectroscópicas se fundamentan en los fenómenos que se producen cuando la radiación electromagnética interacciona con la materia. Como es bien sabido, esta radiación es el resultado de la combinación de un campo eléctrico y otro magnético, vibrando en fase con oscilaciones sinusoidales en ángulo recto de uno respecto a otro y, a su vez, con respecto a la dirección de propagación (Fig. V.1).

Además, las radiaciones electromagnéticas presentan una doble naturaleza: ondulatoria y corpuscular, caracterizándose por su longitud de onda (λ), su frecuencia (ν), su número de onda (inverso de la longitud de onda) y su energía (E). Todas estas magnitudes están relacionadas¹ y, a su vez, la energía asociada a la radiación electromagnética (energía radiante) está regida por la ecuación:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda \quad \text{Ec. V.1}$$

siendo h la constante de Planck y c la velocidad de la luz²

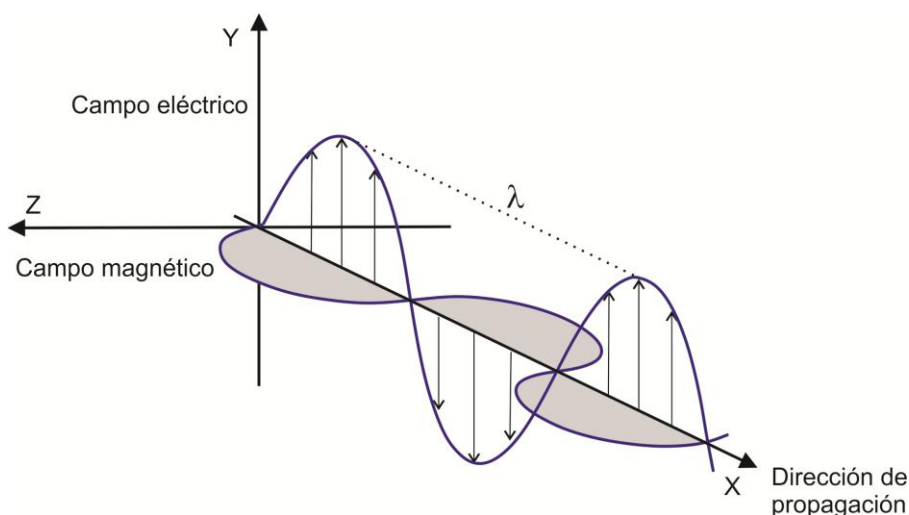


Fig. V.1. Radiación electromagnética. Combinación de un campo eléctrico y un campo magnético

También es sabido que el contenido energético de la materia está "cuantizado". Es decir, sus átomos o sus moléculas sólo pueden existir en ciertos estados caracterizados por unos valores fijos de energía, llamados "niveles de energía". Inicialmente, las moléculas y los átomos que constituyen la materia se encuentran en unos determinados niveles energéticos. No obstante, se pueden

¹ Longitud de onda (λ): distancia entre dos máximos sucesivos (crestas) o entre dos mínimos sucesivos (valles); se mide en centímetros (cm), nanómetros (nm) o angstroms (Å).

Frecuencia (ν): número de veces que la onda vibra en un segundo; también se puede definir como el número de ondas o ciclos por segundo; se mide en s^{-1} .

Número de onda: el número de ondas o ciclos que hay por centímetro. Es muy habitual utilizarla como unidad de la medida de una onda; se mide en cm^{-1} .

² Siendo $h=6.62 \times 10^{-34}$ J.s y $c=3 \times 10^8$ cm/s en el SI.

producir transiciones entre dos niveles de energía E_0 y E_1 , siendo $E_1 > E_0$, como consecuencia de la absorción de una radiación electromagnética de un determinado contenido energético. Por otra parte, cuando la sustancia vuelve a su estado fundamental se produce una emisión de energía. La energía radiante asociada a estos procesos será:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad \text{Ec. V.2}$$



Fig. V.2. Representación de saltos entre distintos niveles o estados energéticos

La figura V.2 representa este hecho sobre transiciones entre dos niveles energéticos, estado fundamental (E_0) y excitado (E_1), este salto energético necesita un determinado aporte energético ($\Delta E = E_1 - E_0$), que es suministrado por la radiación electromagnética de un cierto valor de frecuencia (ν). Cuando la sustancia vuelve a su estado fundamental (E_0) se produce una emisión de energía radiante.

Por tanto, la energía absorbida o emitida por la materia está cuantizada y corresponde exactamente a la necesaria para producir algún cambio en los átomos o moléculas que la forman.

La representación de la intensidad de la radiación electromagnética absorbida o emitida por la muestra, en función de su longitud de onda, se conoce como espectro de absorción o de emisión, respectivamente. Dentro de las distintas técnicas espectroscópicas que se basan en los fenómenos de absorción de energía destacan las de espectroscopia molecular, así denominadas, porque proporciona información sobre la composición molecular de las sustancias analizadas.

El fundamento general de estas técnicas se basa en que los enlaces químicos que mantienen unidos los átomos que forman las moléculas están vibrando continuamente en torno a una posición de equilibrio. Asimismo, las moléculas también pueden experimentar rotaciones. Tanto las vibraciones como las rotaciones

moleculares se producen entre distintos niveles o estados energéticos. Estos saltos se pueden producir como consecuencia de la absorción de radiación en la región del infrarrojo (IR) del espectro electromagnético, y hay dos posibilidades de detectarlos y medirlos: directamente, como absorción en el espectro IR, o de forma indirecta, como radiación dispersa en el espectro Raman [HESSE ET AL., 1997: 29-70].

Está ampliamente demostrado que los métodos de espectroscopia molecular (infrarrojo y Raman) son muy útiles para analizar materiales constitutivos de obras de arte. Sin embargo, en lo que respecta a los materiales poliméricos, en general, la espectroscopia IR da mejores resultados. Aunque la espectroscopia Raman ha sido aplicada con éxito en ciertos casos, los fenómenos de fluorescencia asociados a la aplicación de esta técnica no permiten obtener, de forma rutinaria, espectros en los que sea posible identificar las bandas más significativas de los materiales que se están analizando [EDWARDS ET AL., 1993; SAN ANDRÉS ET AL., 2013].

Por esta razón, en el desarrollo de esta investigación, la técnica utilizada ha sido la espectroscopia IR y más concretamente la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), que es de uso habitual en el campo de la conservación y restauración de obras de arte y ha dado buenos resultados en la identificación de materiales poliméricos (DERRICK ET AL. 1999; VAN OOSTEN, 1999: 72-74; DOMÉNECH-CARBÓ ET AL., 2001; STUART, 2007: 110-136).

V.2.1.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica utiliza como fuente de excitación de la muestra la radiación infrarroja y más específicamente el infrarrojo medio ($4.000-400\text{ cm}^{-1}$).³ Como consecuencia de la interacción de esta radiación con la materia se producen fenómenos de absorción y transmisión. Cuando se cumple una serie de condiciones, se puede aplicar la *Ley de Lambert-Beer*, que relaciona ambos fenómenos y es la base para el análisis cuantitativo mediante medidas de absorción atómica y molecular; esta ley se expresa mediante la ecuación:

$$A = -\log T = \log I_0/I = \epsilon bc \quad \text{Ec. V.3}$$

³ El espectro IR abarca una amplia zona del espectro de radiación electromagnética ($14.000 - 20\text{cm}^{-1}$) que, a su vez, se divide en tres regiones: IR próximo ($14.000 - 4000\text{cm}^{-1}$), IR medio ($4.000 - 500\text{cm}^{-1}$) e IR lejano ($500 - 20\text{cm}^{-1}$).

siendo A la absorbancia, T la transmitancia, I_0 la intensidad de la radiación incidente, I la intensidad de la radiación absorbida, ϵ el coeficiente de extinción molar que es característico de cada sustancia y función de λ , b el espesor de la muestra y c la concentración de la muestra (Fig. V.3)

Las condiciones que se deben dar para que se cumpla esta ley son que el haz de radiación incida perpendicularmente a la muestra (especie absorbente) y sea monocromático, que la muestra objeto de análisis sea homogénea y transparente y que, además, no varíe su naturaleza al variar su concentración.

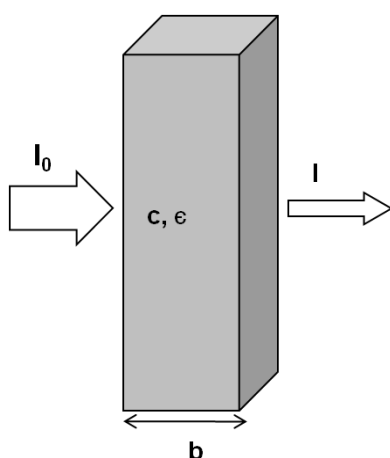


Fig. V.3. Representación del paso de la radiación a través de una muestra. Variables que afectan a la *Ley de Lambert-Beer*

La energía radiante asociada a la radiación IR es capaz de provocar vibraciones en los enlaces de las moléculas. Para que esto ocurra es necesario que el contenido energético sea el correspondiente a un determinado salto vibracional y que, además, la vibración produzca una variación en el momento dipolar del enlace. Por tanto, solo los grupos atómicos polares son activos en IR

Estas vibraciones afectan a los enlaces químicos que mantienen unidos a los átomos en una molécula y pueden ser de diferentes tipos (Fig. V.4) [Skoog, 1989:409-417]:

Vibraciones de tensión (ν): afectan a la longitud de enlace. La distancia entre los átomos aumenta y disminuye alternativamente

Vibraciones de flexión (δ): afectan al ángulo de enlace. Dentro de estas se encuentran las de tijereteo, balanceo y torsión

Vibraciones de esqueleto: afectan al conjunto de la molécula

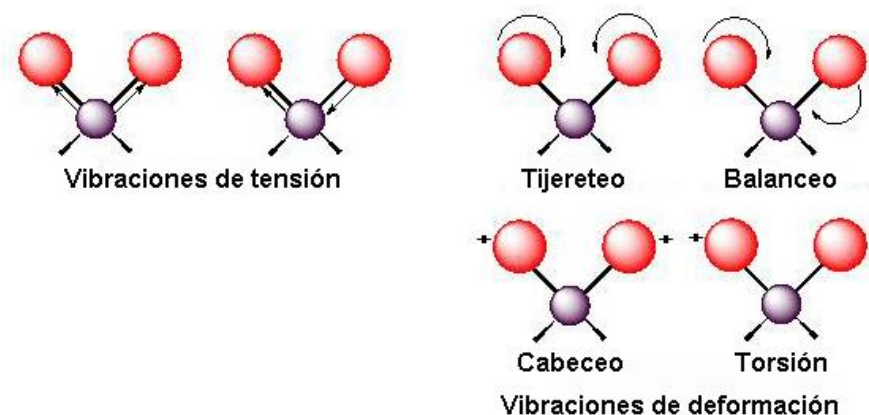


Fig. V.4 Vibraciones de tensión y deformación. Las vibraciones de tensión afectan a la longitud de enlace y las de flexión al ángulo de enlace

Como consecuencia de estos fenómenos, se obtiene un espectro de absorción en el que se recogen los valores de longitud de onda ó de número de onda de la radiación absorbida y la intensidad con la que ésta es absorbida. Por tanto, el resultado de este análisis es un espectro en el que aparecen una serie de bandas; cada una de ellas estará asociada a un determinado modo de vibración de un cierto grupo químico ($4.000\text{--}1.300\text{ cm}^{-1}$)⁴ o bien al conjunto de la estructura del compuesto ($1.300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$)⁵ (Fig. V.5). La interpretación de estos espectros permite identificar las distintas estructuras moleculares presentes en la muestra [SOCRATES, 2001; SANZ RODRÍGUEZ ET AL., 2010: 44-58].

Normalmente, la espectroscopia FTIR se suele llevar a cabo en bancada y, en este caso, la radiación IR pasa a través de la muestra (Fig.V.6a). Para que esto sea posible, la muestra debe permitir el paso de la radiación y, cuando esta condición no se cumple, tiene que ser convenientemente preparada; en estos casos se preparan pastillas delgadas de KBr (ópticamente transparente) que contienen aproximadamente un 1-2% de la sustancia objeto de análisis. Sin embargo, cuando se trata de

⁴ Intervalo de número de ondas correspondientes a las vibraciones asociadas a los grupos funcionales.

⁵ Región de la huella dactilar.

materiales plásticos este procedimiento presenta ciertas dificultades y resulta más apropiado trabajar con reflexión total atenuada (ATR).

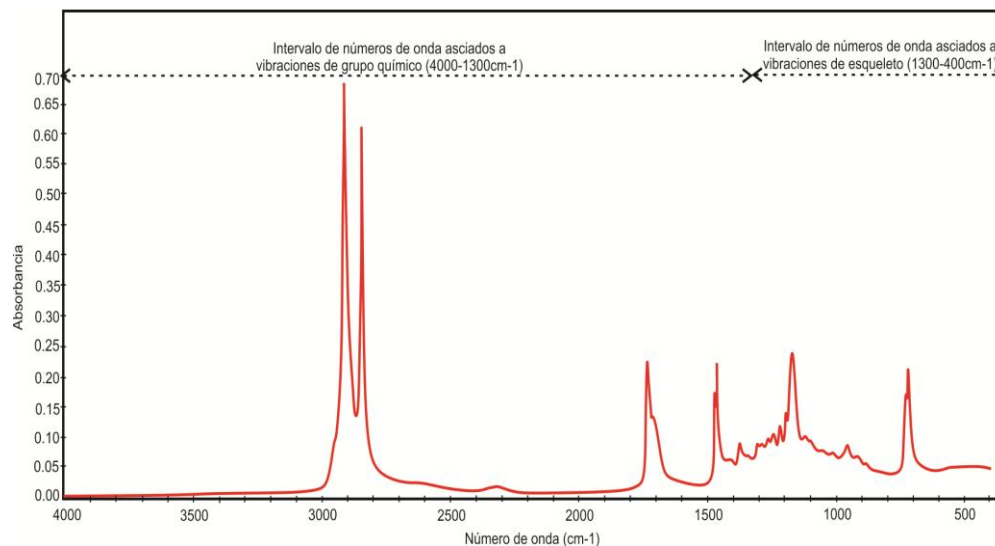


Fig. V.5 Regiones espectrales de IR. Ejemplo de un espectro FTIR-ATR (cera de abeja)

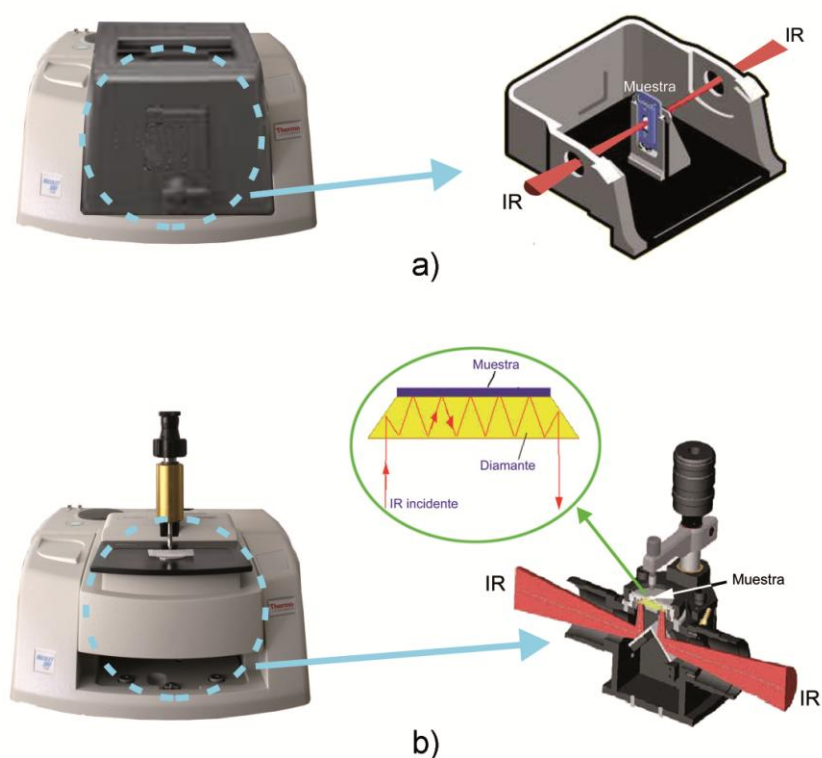


Fig. V.6 Equipo espectroscopia FTIR a) en modo bancada; b) en modo reflexión total atenuada (ATR)

La espectroscopia FTIR – ATR ha demostrado ser una técnica apropiada para identificar este tipo de materiales dentro del contexto de la Conservación del Patrimonio [PARIS ET AL, 2005; SHASHOUA, 2008: 255–270; GARCÍA ET AL., 2010; CHÉRCOLES ET AL., 2009; VAN OOSTEN, 2011: 62-67]. En este caso la radiación IR incide sobre la muestra a través de un cristal de alto poder de reflexión (diamante, ZnSe, Ge o mezcla de haluros de talio: KRS-5) y experimenta múltiples reflexiones. Para que esto ocurra la muestra debe adaptarse perfectamente a la superficie de la ventana; este efecto se logra mediante la presión ejercida por la punta de un dispositivo especialmente diseñado y que se sitúa sobre la muestra (Fig. V.6b). Al igual que en bancada, cuando la radiación incide sobre la muestra, ciertas frecuencias serán absorbidas en función de su composición química.

En algunos casos puede ser útil acoplar un dispositivo ATR (microATR) al objetivo de un microespectrofotómetro FTIR. De esta manera, se logra una mayor resolución sobre la superficie de análisis. Este sistema resulta muy útil para realizar análisis en pequeñas áreas, siendo de gran ayuda cuando se trata de materiales compuestos de estructura heterogénea. Como resultado se obtiene un espectro donde se reflejan las distintas bandas a distinta longitud de onda y que corresponden a los grupos funcionales presentes [VAN DER WEERD, 2004].

Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo

Para el análisis por espectroscopia FTIR-ATR se ha utilizado un equipo Thermo Nicolet 380, con detector DTGS/KBr, cubriendo un rango de 4000 a 400 cm^{-1} (Fig. V.7a).⁶ Los espectros fueron recogidos en modo absorbancia después de 64 barridos y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Se ha empleado un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) de cristal de diamante (Fig. V.7b). Los espectros han sido tomados en modo absorbancia. Para asegurar una reproducibilidad se han recogido, como mínimo, tres espectros para cada uno de los materiales en cada medida realizada. Todos los espectros han sido recogidos a temperatura ambiente, han sido analizados utilizando el software Omnic v 7.3 y procesados con Origin v 7.0.

⁶ Este equipo pertenece al laboratorio de Química aplicada del Departamento de Pintura (Pintura y Restauración) de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid.



Fig. V.7 Equipo de FTIR-ATR Thermo Nicolet 380 (a); detalle del accesorio ATR y colocación de la muestra para su análisis (b)

La espectroscopia FTIR-ATR presenta ciertas peculiaridades, entre las que destaca la ventaja de no ser necesaria la preparación previa de la muestra; por tanto, resulta muy útil en el caso de fibras, láminas, films y materiales plásticos en general. Asimismo, hay que señalar que el análisis realizado con FTIR-ATR es superficial, es decir, el espectro obtenido corresponde a los componentes que hay en la superficie de la muestra. Esto debe tenerse en cuenta en el caso de materiales compuestos laminados, que están constituidos por la superposición de diferentes materiales, en este tipo de materiales se han preparado tantas muestras como láminas o capas componen el material y en aquellos casos en los que no ha sido posible separar cada una de las láminas, se realizaron ensayos por la cara externa e interna del material.

El análisis por micro espectroscopia FTIR-ATR se ha realizado con un equipo Bruker modelo Equinox 55, acoplado a un microscopio Hyperion con un objetivo IR 15X y un objetivo microATR 20X con cristal de germanio (Fig. V.8). Este equipo dispone de un detector DTGS con ventana de KBr, que cubre un rango de 7500-370 cm^{-1} y resolución 4 cm^{-1} , haciendo un registro de espectros de 32 barridos.⁷

⁷ Este equipo pertenece al Laboratorio de Materiales del Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE).

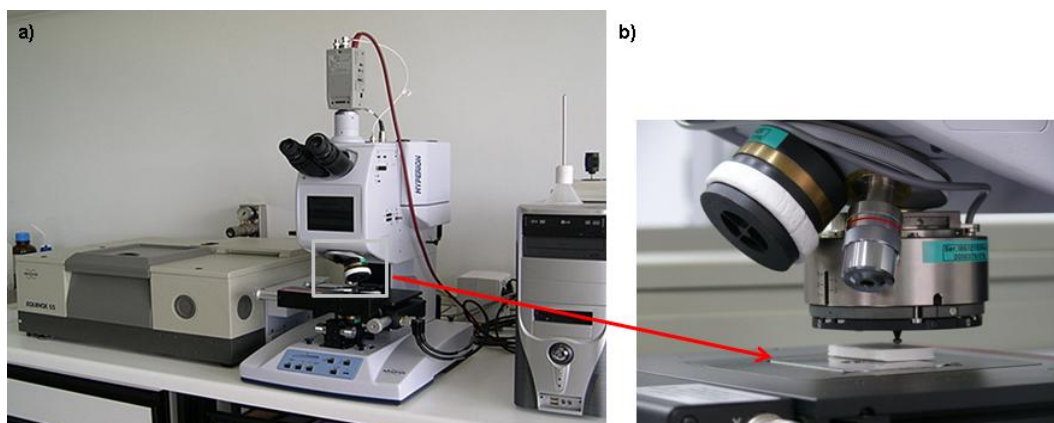


Fig. V.8 Equipo de microespectroscopia FTIR-ATR Bruker mod. Equinox 55 (a); detalle del accesorio ATR y colocación de la muestra para su análisis (b)

V.2.2. TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

Bajo la denominación de cromatografía se incluyen una serie de técnicas de análisis capaces de llevar a cabo la separación de los componentes de una mezcla, mediante su distribución selectiva entre una fase estacionaria (fija) y una fase móvil. Dependiendo del estado físico de las fases, el mecanismo de separación y el tipo de equipamiento utilizado existen diferentes tipos de técnicas cromatográficas [SKOOG, WEST, 1989: 720-731].

Desde las primeras aportaciones del botánico ruso Michael Tswett, que en 1903 logra separar los colorantes vegetales, hasta la actualidad, se han desarrollado equipamientos y metodologías muy sofisticadas que permiten separar, aislar e identificar los componentes de mezclas complejas, tales como aglutinantes, barnices, adhesivos y colorantes. Esta es la razón de que la cromatografía sea una de las técnicas de análisis más empleada en los laboratorios dedicados a la Conservación del Patrimonio Cultural [STUART, 2007:296-325].

No obstante, hay que indicar que, exceptuando la cromatografía en capa fina [STRIEGEL, HILL, 1996], se trata de técnicas complejas que exigen el uso de una instrumentación sofisticada, en las que es necesario un control preciso de las condiciones de trabajo. A todo lo anterior hay que añadir que, en ciertos casos, es necesario procesar previamente la muestra objeto de análisis, atendiendo a un

determinado protocolo de preparación.⁸ Sin embargo, su mayor ventaja radica en que pueden combinarse con otras técnicas de análisis por lo que se pueden abordar situaciones que difícilmente podrían ser resueltas con otras técnicas [SANZ RODRÍGUEZ, ET AL. 2010].

Las técnicas cromatográficas utilizadas en esta investigación han sido Pirólisis-Cromatografía de gases-Espectrometría de Masas (Py-GC-MS) y la Cromatografía de Exclusión, cuyos fundamentos y metodología de aplicación se describen en los siguientes apartados.

V.2.2.1. Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (Py-CG/MS)

La Cromatografía de Gases (GC) es una técnica de análisis que permite identificar componentes orgánicos gaseosos o fácilmente transformables en compuestos volátiles. Al igual que las restantes técnicas cromatográficas, se trata de un método de separación de mezclas de diferentes componentes mediante su distribución diferencial entre una fase móvil y una fase estacionaria. En este caso, la fase estacionaria⁹ se encuentra en el interior de una columna (columna cromatográfica) que, a su vez, se dispone en el interior de un horno en el que se alcanzan las temperaturas apropiadas para la volatilización de la muestra problema. Asimismo, la fase móvil es un gas (gas portador) que se hace pasar a través de esta misma columna en la que previamente se ha inyectado la muestra (Fig.V.9).

Como consecuencia de la interacción de los distintos componentes de la mezcla con la fase estacionaria, éstos quedan retenidos selectivamente en el interior de la columna siendo, por tanto, su tiempo de retención diferente¹⁰. Con el fin de detectarlos a medida que son eluidos de la columna, es necesario disponer un detector

⁸ Este es el caso de las sustancias de carácter graso como, por ejemplo, barnices terpénicos y aglutinantes oleosos.

⁹ La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido de elevado punto de ebullición que se encuentra retenido por una fase sólida inerte. En el primer caso el mecanismo de separación es de adsorción y en segundo de reparto.

¹⁰ Cuanto mayor sea la interacción de un componente con la fase estacionaria, mayor será su tiempo de retención en el interior de la columna y más tardará en salir.

a la salida de ésta. Existen diferentes posibilidades¹¹, pero una de las más interesantes es el uso de un Espectrómetro de Masas (MS).

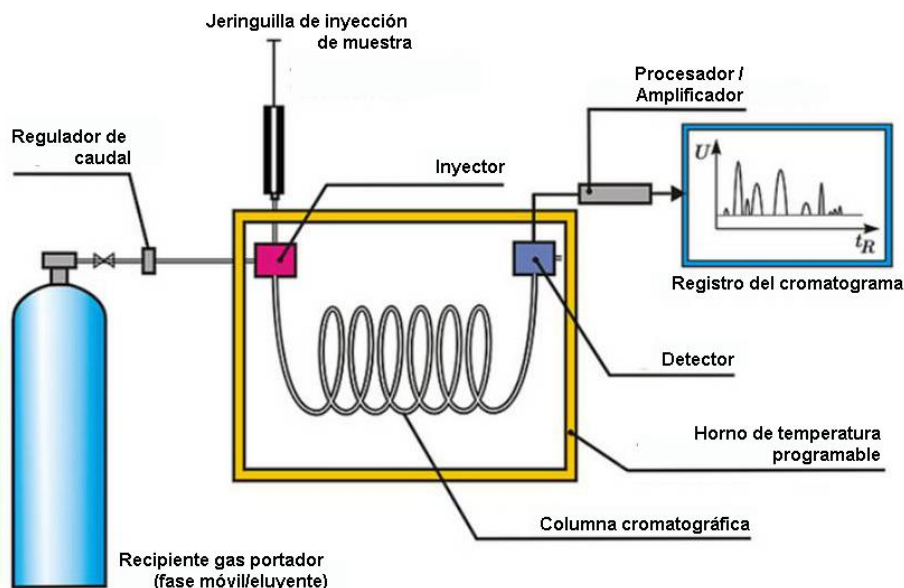


Fig. V.9 Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases en el que se indican sus diferentes componentes

La Espectrometría de Masas (MS) es una técnica de análisis capaz de identificar con precisión las estructuras orgánicas. Por tanto, mediante su acoplamiento a un equipo de cromatografía de gases se logra un equipamiento en el que, a la enorme capacidad de separación que ofrece la GC, se une la sensibilidad y capacidad de aportar información estructural de la MS. Ambas técnicas son capaces de trabajar con pequeñas cantidades de muestra (del orden de ng) y la identificación se puede realizar en tiempo real, es decir, los componentes de la mezcla se van identificando a medida que son eluidos de la columna cromatográfica.

El fundamento de la espectrometría de masas se basa en la ionización de moléculas orgánicas en fase gaseosa, la aceleración de los iones formados mediante su paso a través de un campo eléctrico y su posterior dispersión en función de la relación

¹¹ Los más utilizados son el detector de llama (FID), el de conductividad térmica, el de nitrógeno fósforo (NPD) y el espectrómetro de masas (MS).

masa/carga (m/z). Finalmente estos iones son detectados y producen una señal eléctrica que es recogida en el espectro correspondiente. En un espectro de masas se representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación m/z de cada uno de ellos.

Un espectrómetro de masas consta de los siguientes componentes: sistema de introducción de muestra, fuente de iones, analizador de masa y detector. En nuestro caso, la introducción de la muestra se realiza a partir del GC; de esta manera, cada componente de la mezcla se introduce de forma individualizada y en fase gaseosa. Asimismo, la formación de iones se logra por impacto de electrones. Los analizadores de masas utilizan un campo eléctrico o magnético para afectar la trayectoria o la velocidad de las partículas cargadas.

El analizador de masas utilizado en este trabajo es el cuadrupolar. Se compone de 4 barras metálicas alargadas en formación cuadrada, conectadas eléctricamente entre sí en pares opuestos. A dichos pares (polos) se les aplica una tensión de radiofrecuencia variable que sintoniza con un determinado ion. Cuando existe sintonía entre el ion que está pasando por ellas y la frecuencia aplicada, dicho ion continúa su camino hasta llegar al detector, mientras que los que no sintonizan son desviados fuera del cuadrupolo y de esta manera no impactan en el detector (Fig. V.10).

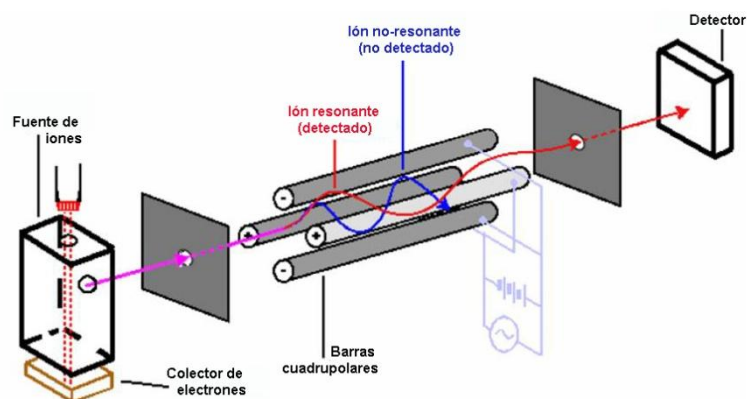


Fig. V.10. Esquema de analizador de masas cuadrupolar

Hay que señalar que para la aplicación de GC-MS a muestras de interés en el campo de la Conservación del Patrimonio, es necesaria la preparación previa de la misma. Las muestras deben ser volátiles y estables en las condiciones de temperatura del horno del cromatografo. Este proceso de preparación previa se conoce como

derivatización y consiste en su transformación en compuestos que cumplan las condiciones indicadas [SANZ RODRÍGUEZ ET AL., 2010].

Si bien la técnica GC-MS es muy interesante para analizar los aglutinantes y barnices utilizados en pintura tradicional, no resulta útil en el caso de polímeros de origen sintético. La razón es que las muestras poliméricas no pueden ser analizadas directamente por cromatografía de gases, debido a su baja volatilidad y la imposibilidad de transformarlos en compuestos volátiles. Para solucionar este problema, se realiza una pirólisis previa dónde se produce su fragmentación térmica, posteriormente, estos fragmentos pasan a separarse en un cromatografo de gases y por último se detectan en un espectrómetro de masas.

Con esta finalidad, al equipo de Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas se le acopla un Piroлизador dónde se calienta la muestra a una temperatura suficientemente elevada para llevar a cabo su descomposición. Así pues el recorrido que sufre la muestra para su posterior identificación es el siguiente (Fig. V.11):

- 1) Calentamiento de la muestra hasta su descomposición térmica (Piroлизador)
- 2) Separación de los fragmentos formados en la pirólisis (Cromatografo de Gases)
- 3) Identificación de los mismos (Espectrómetro de Masas)

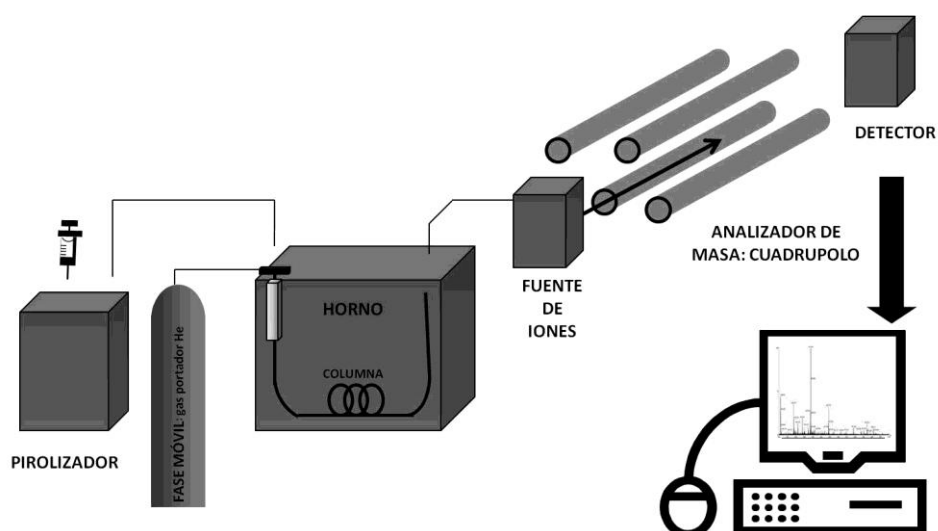


Fig. V.11. Diagrama esquemático de un equipo de Py-GC-MS

El resultado final es un pirograma dónde se reflejan los diferentes tiempos de retención de cada uno de los fragmentos y, además, se obtiene el espectro de masas que identifica cada fragmento detectado (Fig.V.12). La interpretación de estas señales y el establecer su relación con el compuesto que las ha generado es complicado. Por esta razón, resulta necesario comparar cada una de las señales del espectro obtenido con una librería de patrones de referencia. De esta manera se agiliza la interpretación de los resultados obtenidos y se tiene más seguridad en la validez de las conclusiones.

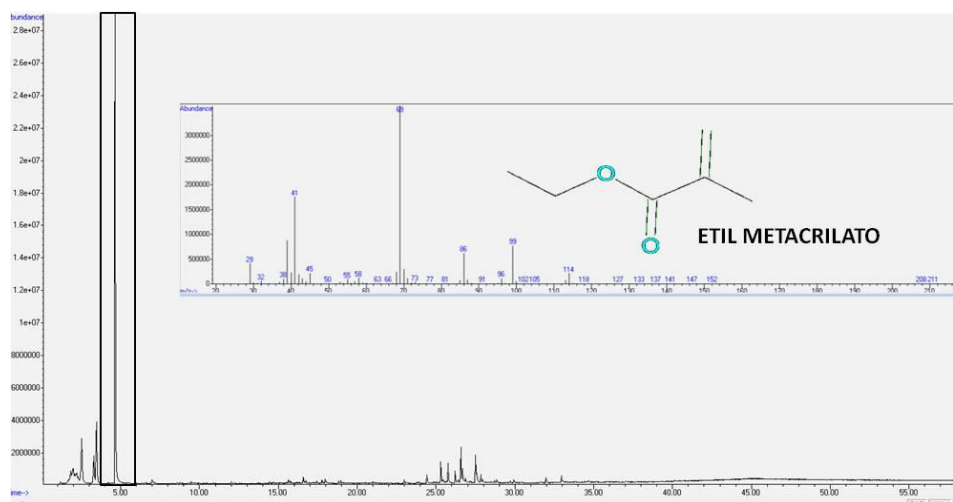


Fig. V.12. Pirograma de poli (metacrilato de metilo). Espectro de masas del pico correspondiente al metacrilato de metilo

La técnica de Py-GC-MS ha sido utilizada con éxito en la identificación de una amplia variedad de polímeros de origen sintético de interés en el campo de la Conservación y Restauración del Patrimonio [LEARNER, 2001: 225-241; LEARNER, 2004: 38-80; DOMÉNECH ET AL., 2008; SCHOSSLER ET AL., 2013]. En lo que respecta a esta investigación, su aplicación ha permitido complementar la identificación de los materiales estudiados, puesto que, además de confirmar los resultados obtenidos mediante espectroscopia FTIR-ATR, ha hecho posible detectar algunos de los componentes minoritarios (plastificantes).

Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo

El equipo utilizado para la realización de los análisis por Py-GC-MS consta de un Piroizador Pyroprobe CDS 5250, conectado a un Cromatografo de Gases Agilent

Technologies 7890A que, a su vez, lleva acoplado un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5975C (Fig.V.13).¹²

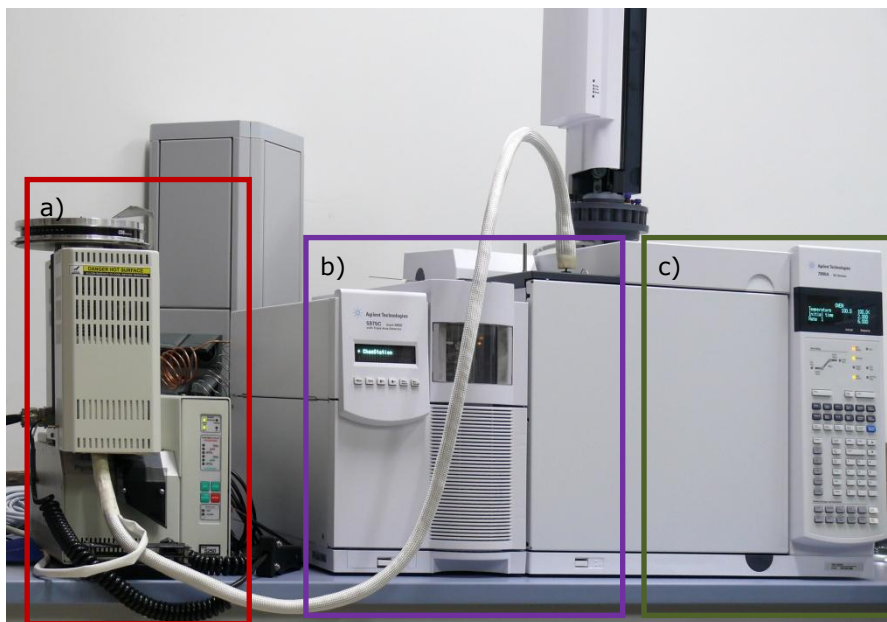


Fig. V.13. Equipo de Py-GC-MS: a) Pirolizador Pyroprobe CDS 5250, b) Espectrómetro de Masas Agilent Technologies 5975C.; c) Cromatografo de Gases Agilent Technologies 7890A

Para poder llevar a cabo los análisis de los materiales estudiados en esta investigación, se ha tenido que hacer una serie de ensayos previos, con el fin de establecer las condiciones de trabajo más apropiadas para la identificación de polímeros con el equipo descrito. El método desarrollado afecta a cada componente del equipo y se especifica a continuación:

- **Pirolizador:** Consta de una cámara de pirólisis en la que la T_{inicial} es de 300°C, que se mantiene durante 1s. Aplicando una rampa de calentamiento de 10°C/s se alcanza una T_{final} de 750°C, que se mantiene 15s. En la figura V.14 se representan las condiciones de trabajo en el pirolizador.

Una vez finalizada la pirólisis de la muestra, la cámara se calienta a 1000°C durante 5s, para su limpieza. Después se enfría y seca a 80°C durante 1s.

¹² Este equipo pertenece al Laboratorio de Materiales del Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE).

La interfase al GC se encuentra integrada en el pirolizador, instalada en la unidad de control y conectada al inyector mediante una línea de transferencia¹³ calefactada.

Las temperaturas en las zonas Iso son: Línea de Transferencia a 290°C y Válvula del horno¹⁴ a 280°C

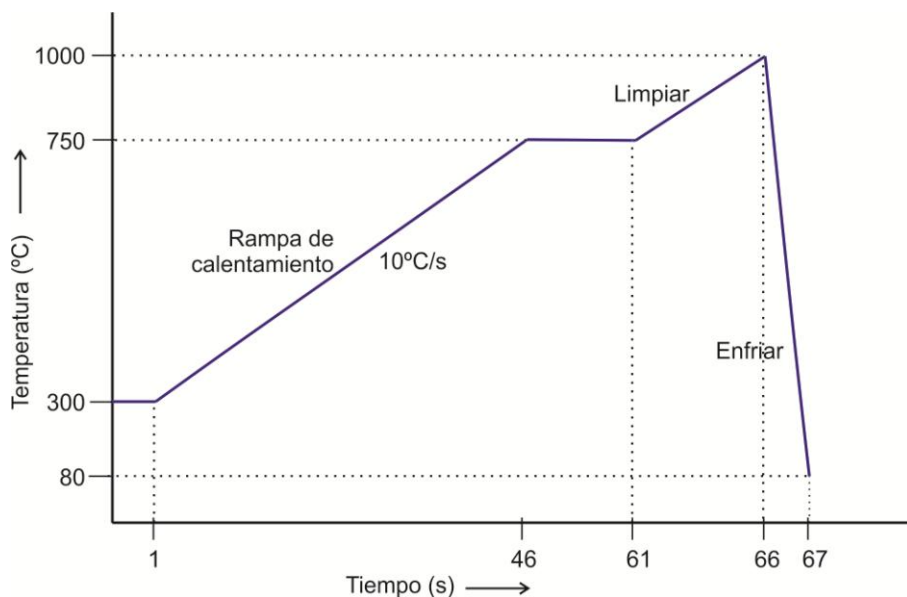


Fig. V.14. Rampa de calentamiento y temperaturas de trabajo aplicadas en el pirolizador Pyroprobe CDS 5250

- Cromatografo de Gases-Espectrómetro de Masas: Las condiciones de trabajo se refieren al gas portador, inyector, tipo de columna, programa de calentamiento del horno y temperatura de trabajo del espectrómetro de masas.

El gas portador utilizado ha sido el Helio (He).

El inyector trabaja en modo split (75:1), con un caudal de inyección de 112.5ml/min y a unas determinadas condiciones temperatura (T), presión (P), caudal y purga (T: 300°C, P: 11.962psi, caudal: 117ml/min, purga: 3ml/min).

¹³ La línea de transferencia es la línea de contacto entre el pirolizador y el horno del GC.

¹⁴ En los equipos Py-GC-MS no hay inyector de muestra; en su lugar existe una válvula en la entrada al horno, a la que llega la muestra pirolizada y desde la que esta, es inyectada al GC.

Los compuestos pirolizados llegan al inyector del cromatografo de gases a través de la línea de transferencia a 290°C, asegurándose así que se encuentran volatilizados.

Para la separación cromatográfica se ha utilizado una columna capilar (30mx250µmx0.25 µm) no polar HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox

El horno del CG se ha programado a una T_{inicial} de 40°C durante 2min para poder detectar los compuestos menos volátiles (de menor masa molecular) y posteriormente se somete a una rampa de calentamiento de 6°C/min hasta alcanzar 295°C para la separación del resto de compuestos pirolizados. Por último la temperatura de 295°C se mantiene durante 15min para asegurar la elución completa de los compuestos de mayor masa molecular y evitar retenciones en la fase estacionaria de la columna cromatográfica.

Los componentes separados de la mezcla (fragmentos moleculares) salen de la columna cromatográfica y llegan al detector de masas dónde la temperatura del mismo es ligeramente superior para evitar condensaciones del analito en el detector. Así pues la temperatura de la interfase del cromatografo con el detector es de 300°C.

En la figura V.15 se muestran las condiciones de trabajo del horno del Cromatografo de Gases.

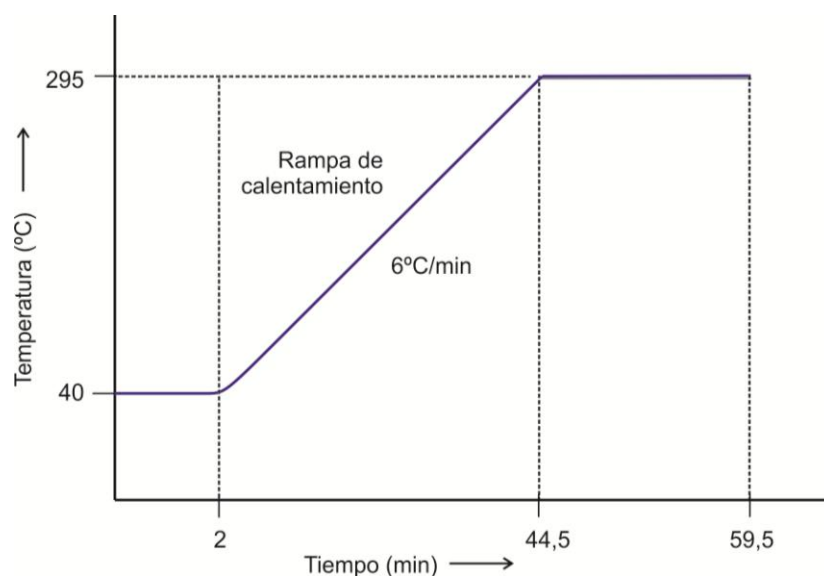


Fig. V.15. Rampa de calentamiento y temperaturas de trabajo aplicadas en el horno del Cromatografo de Gases Agilent Technologies 7890A

Fuente MS:

La fuente de ionización electrónica es la encargada de generar iones, por impacto electrónico, a partir de los fragmentos moleculares procedentes de la columna cromatográfica. Esta fuente es de un material inerte a los compuestos más reactivos, lo que proporciona unos mejores picos. La temperatura de trabajo de la fuente de iones del espectrómetro de masas se fija a 230°C, no sobrepasando 250°C.

Los iones pasan al analizador cuadrupolar del espectrómetro de masas que trabaja a una temperatura de 150°C con un máximo de 200°C. El rango de masas que permite detectar (m/z) se encuentra dentro del intervalo de 29 a 550.

Una de las ventajas que presenta la técnica de Py-GC-MS es la ausencia de tratamientos previos sobre la muestra, dado que la fragmentación se puede efectuar directamente sobre la muestra sólida. En lo que respecta a la cantidad de muestra, hay que señalar que en el caso de este trabajo, no fue necesario realizar una pesada inicial, puesto que el análisis ha sido cualitativo, no realizándose ninguna cuantificación de los polímeros presentes en la muestra.

V.2.2.2. Cromatografía de Exclusión por tamaño molecular.

La Cromatografía de Exclusión por Tamaño Molecular (SEC), también conocida como Cromatografía de Permeación de Gel (GPC), es una técnica cromatográfica que permite separar los componentes de una mezcla en función de su tamaño molecular. Su uso resulta muy útil para determinar la masa molecular media de un polímero, puesto que proporciona la distribución completa de masas moleculares de una muestra y sus distintos promedios.

Como cualquier técnica cromatográfica, para su desarrollo es necesaria una fase móvil (en este caso es un líquido) y una fase estacionaria (sólida). Esta se encuentra en el interior de una columna en la que se inyecta la muestra previamente disuelta y que es arrastrada a lo largo de la columna mediante el paso continuado de la fase móvil. La fase estacionaria tiene la estructura de un gel poroso, en cuyo interior quedan retenidas las moléculas según su tamaño molecular.

En la figura V.16 se muestra de manera esquemática como es el proceso de separación y la interacción de las moléculas con el relleno o fase estacionaria. Se observa que las moléculas de mayor tamaño son fácilmente eluidas, puesto que no pueden penetrar en los poros de las partículas esféricas del gel y son arrastradas por la fase móvil, mientras que las de menor tamaño son las últimas en salir de la columna al quedar retenidas durante más tiempo en el interior de los poros del gel. Este retraso es debido a que en el interior de estos conductos la velocidad de flujo de la fase móvil es inferior.

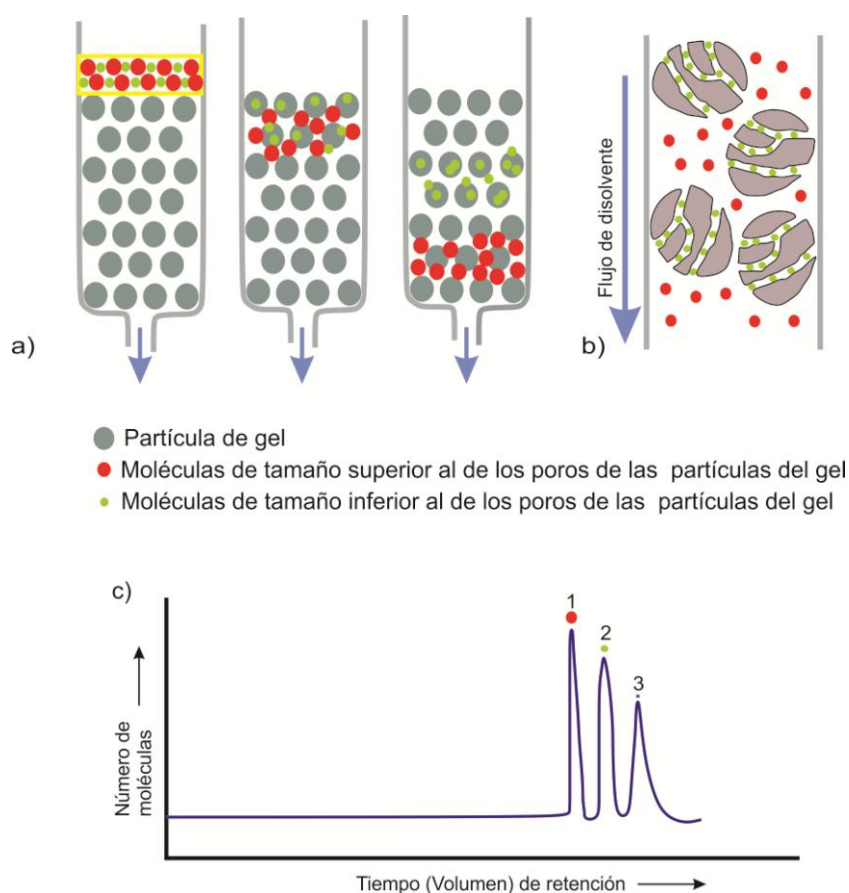


Fig. V.16. a) Esquema de separación de una mezcla de moléculas de distinto tamaño molecular mediante cromatografía de exclusión (SEC); b) detalle de la retención de las moléculas de menor tamaño en el interior de las partículas del gel (fase estacionaria); c) cromatograma obtenido

La muestra polimérica se disuelve en un disolvente y se inyecta en una serie de columnas termostatzadas a alta temperatura con relleno de porosidad variada. El flujo constante de disolvente arrastra la disolución de polímero a través de las columnas, en las que se lleva a cabo la separación de las cadenas poliméricas en función de su tamaño, es decir su masa molecular. A la salida de la columna se dispone un detector que es capaz de detectar los componentes de la mezcla a medida que son eluidos. Uno de los más habituales es un medidor de índices de refracción, que mide la diferencia de índice de refracción entre la fase móvil y sus disoluciones del polímero. Otros detectores se fundamentan en medidas de viscosidad, constante dieléctrica y dispersión de la luz, entre otros. La señal emitida por el detector es más intensa cuanto mayor sea la concentración de la disolución.

La Cromatografía de Exclusión, es una técnica relativa, es decir, no suministra valores absolutos. Por esta razón, se requiere un calibrado previo, que puede realizarse con fracciones monodispersas del mismo polímero (calibración directa) o bien con un polímero distinto del caracterizado. En este segundo caso, el calibrado se basa en la comparación de volúmenes hidrodinámicos¹⁵ y se conoce como calibrado universal¹⁶ [AREIZAGA ET AL, 2002: 232-234].

Los resultados obtenidos tras la realización de la Cromatografía por Exclusión quedan registrados en un gráfico en el que el tiempo de retención se representa en el eje X y el número de moléculas que emergen de la columna a un tiempo dado en el eje Y (Fig. V.17).

¹⁵ El término de volumen hidrodinámico se refiere al tamaño de las moléculas en disolución, por tanto, tiene relación con la masa molecular de éstas.

¹⁶ El calibrado universal se fundamenta en la idea de que dos muestras que tengan el mismo volumen hidrodinámico saldrán de la columna cromatográfica al mismo tiempo, independientemente de su naturaleza química.

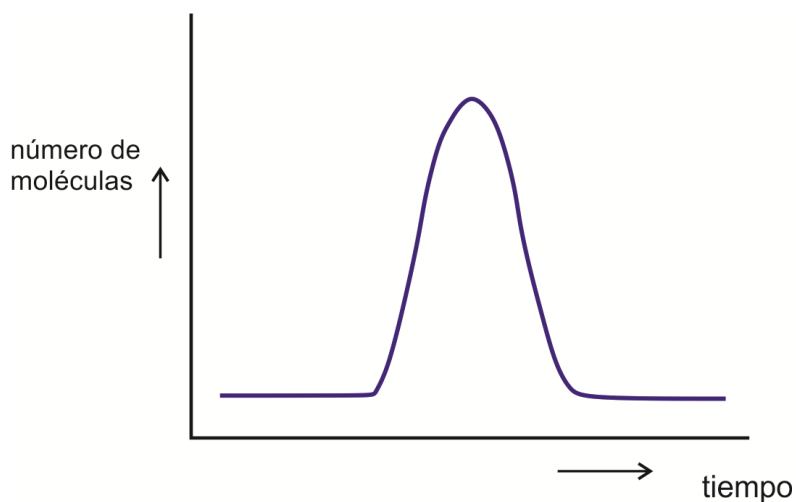


Fig. V.17. Distribución de masas moleculares. Representación del número de moléculas vs tiempo de retención

Con un calibrado previo (calibración universal) se relaciona el tiempo de retención con la masa molecular de las moléculas eluidas. De esta forma se puede representar la masa molecular en el eje X y el número de de moléculas que presentan una determinada masa molecular en el eje Y (Fig. V.18).

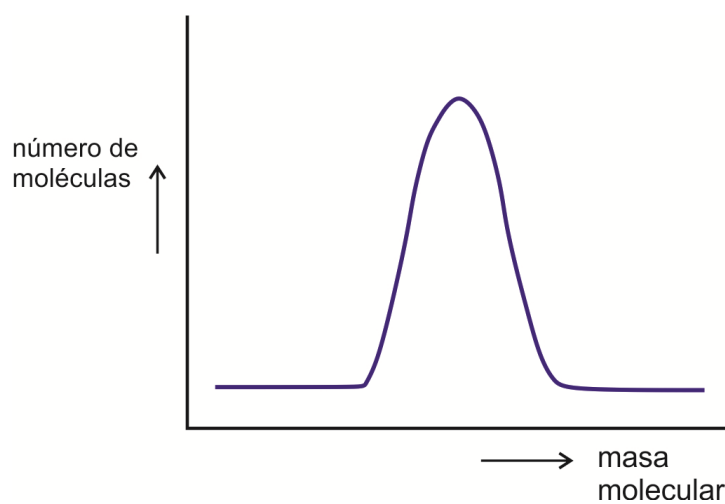


Fig. V.18. Distribución de masas moleculares. Representación del número de moléculas vs masa molecular

El uso de la Cromatografía de Exclusión no es habitual en los laboratorios especializados en la Conservación y Restauración del Patrimonio Cultural. No obstante,

se ha demostrado su interés cuando se trata de estudiar materiales poliméricos relacionados con Obras de Arte y Bienes Patrimoniales. Muchos de estos estudios han tenido por objetivo estudiar los efectos provocados por el envejecimiento sobre su tamaño molecular y la relación con las variaciones de sus propiedades mecánicas [STUART, 2007: 321-323]. Dentro de este contexto, uno de los ámbitos en el que despierta mayor interés está relacionado con el estudio de polímeros sintéticos [QUYE, WILLIAMSON, 1999; SAN ANDRÉS ET AL. 2013].

Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo

Los análisis de Cromatografía de Exclusión se han realizado en un equipo Waters Alliance GPCV 2000 dotado de detectores de índice de refracción y viscosímetro (Fig. V.19).¹⁷ La exclusión molecular se ha llevado a cabo en tres columnas, dos PLgel 10 μ m Mixed-B y una 10 μ m 10⁶Å. Como disolvente se ha utilizado 1,2,4 triclorobenceno a 145°C y la tasa de flujo ha sido de 1,0 ml/min. El equipo fue previamente calibrado utilizando muestras de poliestireno estándar monodispersas y las masas moleculares fueron obtenidas por calibración universal.



Fig. V.19. Equipo de Cromatografía de Exclusión Waters Alliance GPCV 2000.

¹⁷ Este equipo pertenece al Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la Universidad Rey Juan Carlos (URJC)

Como etapa previa a la realización de los análisis, la muestra (las cantidades de muestra necesaria son del orden de mg) debe ser disuelta en 1,2,4 triclorobenceno a la temperatura de 160°C. Una vez realizada esta operación se inyecta en el cromatografo y pasa a través de la serie de columnas para determinar la distribución de masas moleculares. A partir de esta distribución se pueden calcular magnitudes fundamentales para la caracterización de los polímeros como son las masas moleculares promedio (Masa molecular media numérica (\overline{M}_n) y Masa molecular media másica (\overline{M}_w)) y el índice de polidispersidad (I.P). Estos conceptos ya han sido explicados en las ecuaciones IV. 1, IV. 3 y IV. 4 del apartado IV.2.1, no obstante conviene recordar su definición:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}; \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}; \quad I.P = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{Ecs. V.4.}$$

V.2.3. ANÁLISIS TÉRMICOS

Los análisis térmicos abarcan un grupo de técnicas en las que se estudia el comportamiento térmico de los materiales. En todas ellas se miden los cambios físicos o químicos experimentados por una sustancia cuando es sometida a un proceso controlado de calentamiento.

Estos cambios pueden ir acompañados de una absorción o emisión de energía calorífica, una pérdida o ganancia de masa, o bien un cambio dimensional o de resistencia. Cada uno de estos cambios tiene lugar a un cierto valor de temperatura que, además, es característica de la sustancia que los experimenta y de su historia térmica.

Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos [WENDLANDT, 1974] que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura aplicadas. Algunas de ellos han demostrado su utilidad en el estudio de materiales de interés artístico y arqueológico [ODLYHA, 2000: 279-319; ODLYHA, 2011]. Las técnicas utilizadas en esta investigación han sido el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), cuyo uso está muy extendido en el estudio de materiales poliméricos y han tenido aplicación dentro del contexto de la

Conservación y Restauración del Patrimonio [SHASHOUA, 2008: 139-140; VAN OOSTEN, 1999; LEVÉDRINE ET AL., 2012: 81-86; SAN ANDRÉS ET AL., 2013].

V.2.3.1 Termogravimetría (TGA)

En un análisis termogravimétrico se mide la variación de la masa de una muestra al ser sometida a un proceso de calentamiento en una atmósfera controlada. Esta pérdida de masa se puede medir en función de la temperatura o en función del tiempo y la medida del cambio de masa se realiza en una termobalanza.¹⁸

Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. La mayor parte de las veces es una pérdida de masa, cuyo origen puede ser debido a transformaciones físicas como evaporación o sublimación de algún componente,¹⁹ pérdida de agua de cristalización, desorción y desecación, o bien a reacciones químicas de descomposición o combustión.

Las curvas de variación de masa (TGA), se complementan con la representación de su primera derivada (DTGA), en la que cada cambio de masa viene asociado a un pico que corresponde al máximo de velocidad de pérdida de masa (Fig. V.20). De esta manera es posible resolver curvas complejas en las que los cambios se producen en varias etapas, a veces poco definidas. En la actualidad, la mayoría de equipos permiten obtener indistintamente las dos curvas, que proporcionan información cualitativa y cuantitativa del material (Fig. V.21).

¹⁸ Los experimentos pueden hacerse variando la temperatura a una cierta velocidad de calentamiento, o manteniendo la temperatura constante y midiendo la variación de la masa en función del tiempo.

¹⁹ Por ejemplo en el caso de los materiales plásticos puede detectarse la presencia de plastificantes.

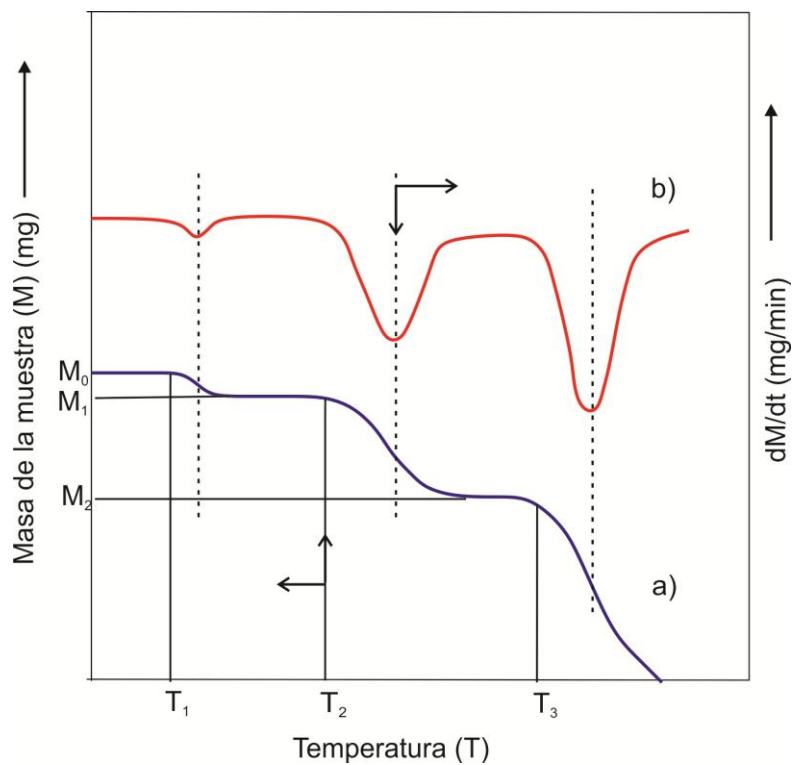


Fig. V.20. Curvas termogravimétricas idealizadas: a) Curva TGA; b) Curva DTGA. Se representa una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables

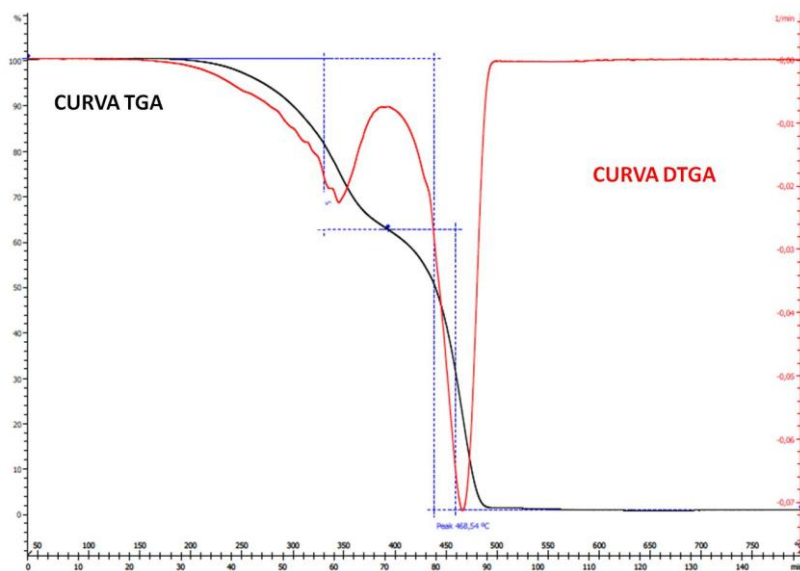


Fig. V.21. Curvas termogravimétricas del material BEVA Film: copolimero de poli(etileno)-poli(vinil)-acetato (EVA)

La aplicación de esta técnica a materiales poliméricos aporta información sobre su composición química, puesto que a cada polímero le corresponde una determinada curva termogravimétrica, tal y como se puede apreciar en la figura V.22 en la que se muestran las curvas TGA de algunos polímeros [LEVÉDRINE ET AL., 2012:82]. Además de esta información, estas curvas proporcionan datos sobre las condiciones de degradación y mecanismos de descomposición, lo que permite estudiar el rango de estabilidad térmica de los polímeros [SKOOG, 1989; 864-866]

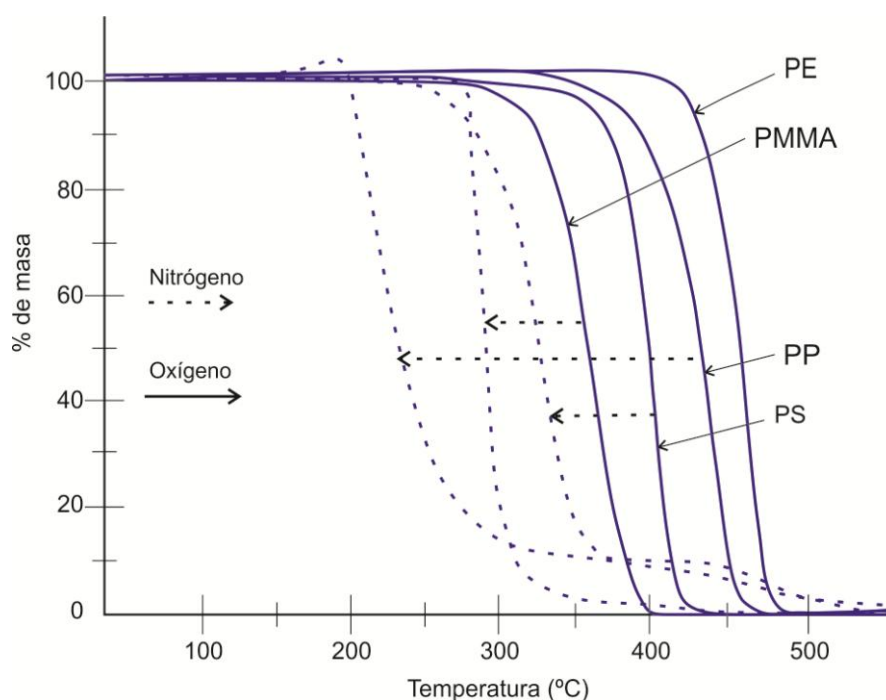


Fig. V.22. Curvas termogravimétricas de PE, PP, PS y PMMA obtenidas en atmósfera de O_2 y de N_2 a una velocidad de calentamiento de $5^\circ C/min$

El equipo necesario para realizar un análisis termogravimétrico consta de una balanza analítica, un horno, un sistema para mantener una atmosfera controlada y un microprocesador/microordenador para controlar el instrumento y la adquisición y visualización de datos.

Para proceder al análisis, la muestra se coloca en el portamuestras ubicado en un horno térmicamente aislado del resto de la balanza. El cambio de masa experimentado como consecuencia del calentamiento producirá una deflexión del brazo

de la termobalanza, que se detectará de forma fotoeléctrica (Fig. V.23). El proceso se puede llevar a cabo en distintas atmósferas (N_2 , O_2 , He, Ar).

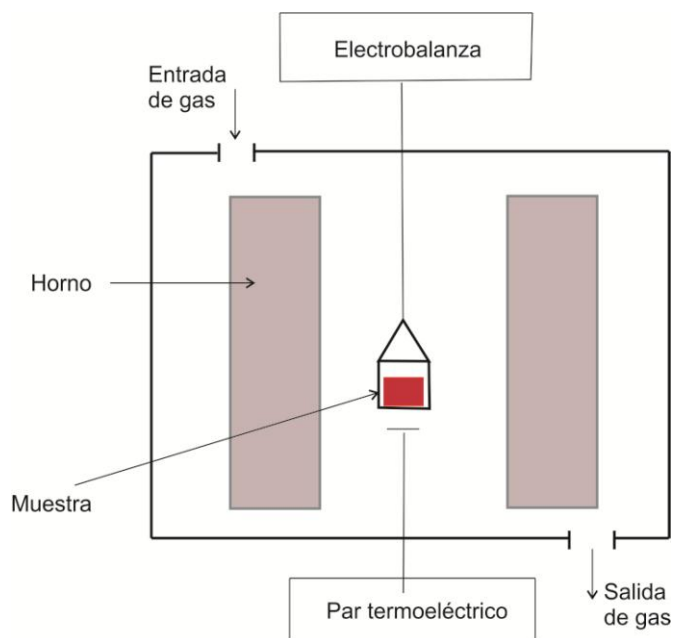


Fig. V.23. Diagrama esquemático de un equipo TGA

El horno debe programarse para aumentar la temperatura de forma lineal a una velocidad preestablecida (normalmente de 0,5 a 25°C/min) y el rango de temperatura va desde la temperatura ambiente hasta 1100°C. El exterior del horno debe estar aislado y enfriarse para evitar la transferencia de calor a la balanza.

El análisis TGA resulta útil en el estudio de materiales inorgánicos, especialmente materiales pétreos, morteros y cerámicos. Se ha empleado para su caracterización y también para estudiar sus productos de degradación [STUART, 2007: 344-345]. También se ha revelado como una herramienta muy útil para identificar capas de preparación en pinturas de caballete [GENESTAR, CIFRE, 2002]. Igualmente ha dado buenos resultados en el análisis de polímeros sintéticos relacionados con la Conservación del Patrimonio [D'ORAZIO ET AL., 2001; COCCA ET AL., 2004].

Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo

El equipo utilizado ha sido un TGA/DSC1 de Mettler Toledo, equipado con horno LF 1100, sensor de temperatura DTA y Balanza MX. Los análisis se han realizado dentro del rango de temperatura 40°C-800°C y a una velocidad de ensayo de 5°C/min (en la mayoría de los casos). Los análisis han sido realizados en atmósfera inerte de N₂ y a unas condiciones de flujo de 100ml/min (Fig. V.24).²⁰

Las muestras no necesitan preparación previa para su análisis y la cantidad utilizada se encuentra entre 10-20mg



Fig. V.24. Equipo TGA/DSC1 de Mettler Toledo, equipado con horno LF 1100, sensor de temperatura DTA y Balanza MX

V.2.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica ya ha sido explicada en el apartado IV.2.4.4, puesto que es uno de los métodos empleados para la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_f) de los polímeros. No obstante, es conveniente recordar que la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico en la que se estudia el flujo de calor absorbido o emitido por una sustancia cuando

²⁰ Este equipo pertenece al Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la Universidad Rey Juan Carlos (URJC)

experimenta algún tipo de transición de fase, según se trate de un proceso endotérmico o exotérmico.

Este análisis se lleva a cabo midiendo la diferencia de temperatura que se establece entre la muestra y una sustancia inerte de referencia y controlando el flujo de calor que hay que aportar a la muestra o que es emitido por ésta, de manera que su temperatura sea la misma que la de la referencia (Fig. V.25). Durante todo el proceso el sistema es sometido a un programa controlado de temperatura [Skoog, 1989: 870-874]

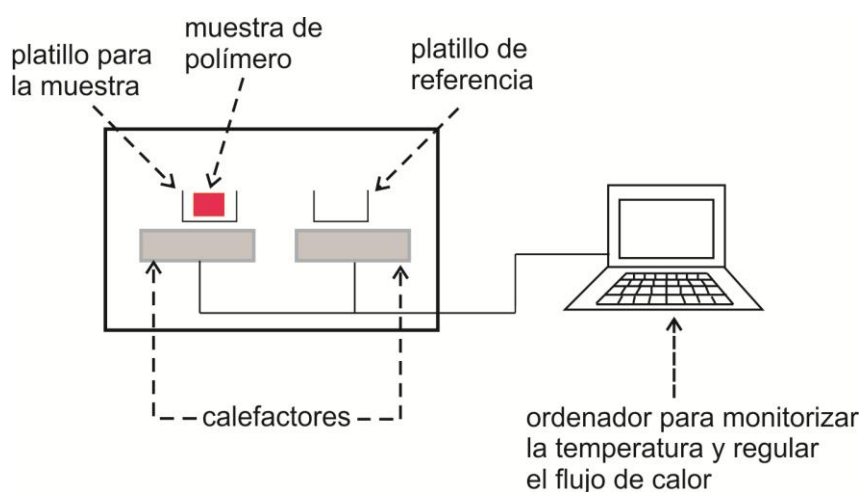


Fig. V.25. Diagrama esquemático de un equipo de DSC

El resultado del análisis es un diagrama en el que se representa la variación del flujo de calor con la temperatura, pudiendo representarse el calor que se absorbe (Véase Fig. IV.43) o el calor que se emite por parte del sistema (Fig. V.26). En cualquier caso, su interpretación permite obtener los valores de: Capacidad Calorífica (C_p), Temperatura de Transición Vítrea (T_g), Temperaturas de cristalización (T_c), Temperaturas de fusión de los cristales (T_f), variación de entalpía asociada a las transformaciones (ΔH) y porcentaje de cristalinidad (%). Además, mediante la técnica de DSC también se pueden evaluar reacciones químicas como degradaciones térmicas y procesos de oxidación.

En la figura V.26 se indican las variaciones de flujo asociadas a la C_p , T_g , T_c y T_f . Las áreas de los picos correspondientes a la T_c y a la T_f están relacionadas con las

variaciones de entalpia (ΔH) que acompañan a estas transiciones.²¹ Como ya se ha explicado en el apartado IV.2.4.4, los polímeros amorfos sólo presentan T_g y los cristalinos únicamente T_f , mientras que los polímeros semicristalinos presentan T_g y T_f .

Hay que señalar que la detección de la T_g está supeditada a la velocidad de calentamiento o enfriamiento usada en el registro del diagrama DSC. Asimismo, hay que indicar que la anchura del pico asociado a la T_f tiene relación con el rango de tamaño de los cristales y su perfección.

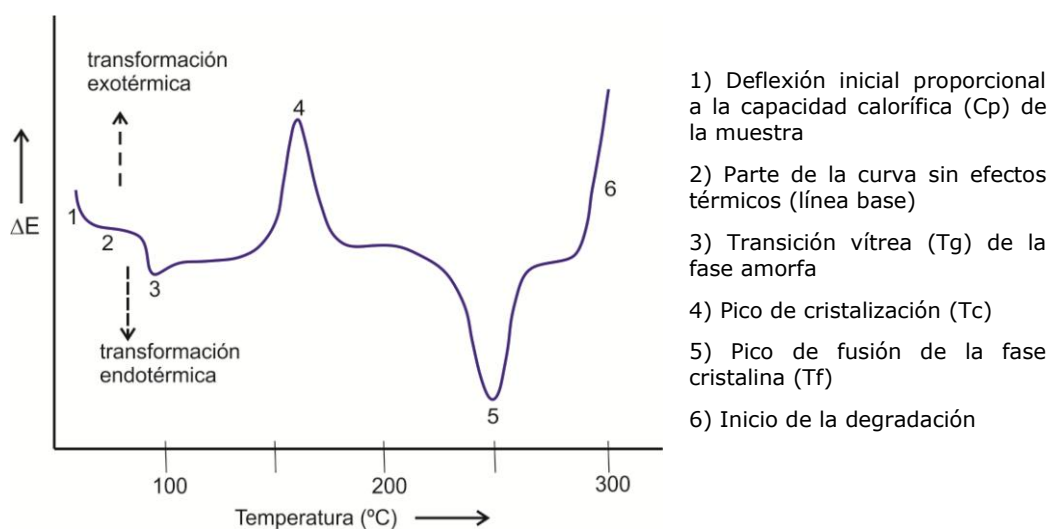


Fig. V.26. Diagrama DSC idealizado de un polímero semicristalino en el que se representa el flujo de calor emitido por el material vs T

En lo que respecta al porcentaje o grado de cristalinidad (χ), éste se puede determinar a partir del calor latente de fusión (ΔH_f) de la muestra parcialmente cristalina, mediante la ecuación:

$$\chi = (\Delta H_f) / (\Delta H_{fc}) \quad \text{Ec. V.5.}$$

donde ΔH_{fc} es la entalpía de fusión de una muestra del mismo polímero totalmente cristalino.²² A su vez, el calor de fusión de la muestra parcialmente cristalina (ΔH_f) se

²¹ La variación de entalpía de una muestra de masa " m " se determina a partir del área (A) del pico usando la ecuación $\Delta H = K_H \cdot A / m$, siendo K_H el coeficiente de calibración del equipo.

²² El calor de fusión de los polímeros cristalinos no puede ser determinada experimentalmente, por la dificultad de obtener muestras totalmente cristalinas. Sin embargo,

calcula mediante la diferencia entre el área total del pico de cristalización y el de fusión.

La técnica DSC tiene aplicaciones en la caracterización de materiales artísticos, puesto que algunos componentes de obras de pinturas artísticas (aceites, ceras, proteínas, resinas) presentan unos picos característicos en sus respectivos diagramas DSC [STUART, 2007: 354]. Igualmente ha dado resultados interesantes en el estudio de materiales orgánicos presente en soportes (tejidos, pergamino, piel y papel). En lo que respecta a los polímeros de origen sintético el análisis por DSC no sólo se emplea para su identificación, sino también para llevar a cabo investigaciones sobre su degradación, especialmente su degradación oxidativa [STUART, THOMAS: 2000].

Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo

El equipo utilizado ha sido un equipo de DSC Mettler 822e de alta sensibilidad, que puede trabajar en un rango de temperaturas entre -150 y 500°C (Fig. V.27). Trabaja en atmósfera de N₂ con un flujo de 30ml/min.²³



Fig. V.27. Equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) Mettler 822e

puede estimarse si se conoce su fórmula química, mediante las denominadas contribuciones de grupo. Para ello se considera que cada uno de los grupos que forma el polímero contribuye con un determinado calor de fusión. Para obtener el calor de fusión total sólo hay que sumar los calores de fusión que aporta cada uno de los grupos.

²³ Este equipo pertenece al Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la Universidad Rey Juan Carlos (URJC).

El rango de temperaturas es distinto para cada material y se selecciona en función de la región de interés para que se den las transiciones que se pretenden estudiar.

Concretamente, para cada ensayo se realizaron tres barridos: el primero de calentamiento, desde -70°C hasta 220°C; el segundo de enfriamiento, desde 220°C hasta -70°C y el tercero, nuevamente de calentamiento, desde -70°C hasta 220°C. La velocidad de calentamiento/enfriamiento fue de 10°C/min con 5 minutos de estabilización al final de cada barrido.

Las muestras no necesitan preparación previa y la cantidad utilizada se encuentra entre 10-20mg.

V.2.4. TÉCNICAS FÍSICAS PARA EL ESTUDIO MORFOLÓGICO Y COLORIMÉTRICO

Dentro de esta categoría se incluyen aquellas técnicas que permiten realizar un estudio detallado de la morfología de los materiales investigados y sus propiedades colorimétricas.

Las características morfológicas dependen del procesado del polímero y su estudio tiene interés para establecer sus usos prácticos. Las propiedades colorimétricas tienen relación con la composición del polímero, su procesado y presencia de aditivos. Por otra parte, los cambios que pueda experimentar el material con el transcurso del tiempo pueden afectar tanto a la morfología como al color.

V 2.4.1 Análisis morfológico. Técnicas microscópicas.

El análisis morfológico realizado sobre las muestras poliméricas permite obtener información detallada sobre la estructura del material, por ejemplo, tejido de las fibras, estructura del tejido "no tejido", tipo de célula en materiales espumados, capas constitutivas cuando se trata de materiales multicapa, etc., siendo todas ellas características que influyen directamente en las propiedades del material. Además, este tipo de análisis resulta muy útil para evaluar su deterioro, identificando los

cambios morfológicos producidos por el mismo, además de detectar los que influyen directamente en sus propiedades.

Para la realización de este tipo de análisis se pueden utilizar diferentes técnicas microscópicas [JUANES BARBER *et al.*, 2008]. En este caso los estudios se han llevado a cabo mediante microscopía estereoscópica, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

A) MICROSCOPIA ESTEREOSCÓPICA Y MICROSCOPIA ÓPTICA

Las técnicas microscópicas en las que se utiliza la luz visible constituyen métodos sencillos y rápidos, que resultan muy útiles para hacer una primera evaluación del deterioro a nivel morfológico y una primera aproximación al estudio de las variaciones provocadas en las propiedades físicas de los materiales (color, resistencia, flexibilidad).

Con un examen microscópico se valora la degradación morfológica producida por el envejecimiento acelerado (amarilleamiento, craquelado, pulverulencia, etc.). En el caso de los plásticos celulares o espumados, este tipo de examen resulta imprescindible para identificar el tipo de célula (abierta o cerrada).

Para la realización del examen morfológico de los materiales se utilizaron dos tipos de microscopios: estereoscópico y óptico.

Microscopio estereoscópico

También llamado «lupa binocular», se utiliza para ofrecer una imagen estereoscópica (3D) de la muestra. Para ello es necesario que los dos oculares enfoquen el objeto situado en la platina con ángulos ligeramente distintos.

Los microscopios estereoscópicos constan de un sistema cambiador de aumentos que permite observar la muestra en un rango de aumentos variable (inferior al de un microscopio óptico). Su empleo es apropiado para observar objetos de tamaños relativamente grandes tal es el caso de las muestras poliméricas.

Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo

El uso de este tipo de microscopio tiene la ventaja de que no es necesaria la preparación previa de la muestra y además, puede ser compacta puesto que no es necesario que la luz la atraviese.

Se ha utilizado un microscopio estereoscópico Leica MZ125 con iluminador de luz fluorescente y equipada con una cámara digital Leica DC150 (Fig. V.28). La adquisición de las imágenes se ha hecho a través del software Leica LAS EZ.²⁴ También ha sido empleado un microscopio estereoscópico NIKON SMZ1500²⁵

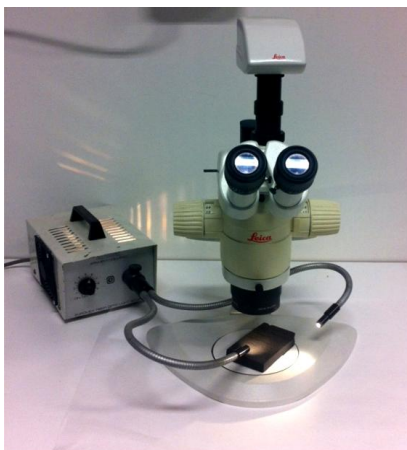


Fig. V.28. Microscopio estereoscópico Leica MZ125 con iluminador de luz fluorescente y equipada con cámara digital Leica DC150

Microscopio óptico

En este caso la fuente de luz pasa a través de la muestra o incide sobre la misma, según se trabaje con luz transmitida o incidente; en cualquier caso, llega a los oculares después de pasar por un sistema de lentes. Se puede lograr una imagen con mayores aumentos y mejor resolución que en el caso del microscopio estereoscópico.²⁶

Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo

Se ha utilizado un microscopio petrográfico Olympus BX51 equipado con cámara Olympus DP21 y lámpara de radiación UV Olympus DP21 (Fig. V.29).²⁷ La preparación de muestra es muy simple, consiste en colocar una lámina plana de material sobre un portaobjetos que se coloca sobre la platina del microscopio. Cuando se trata de

²⁴ Este equipo pertenece al laboratorio de Química aplicada del Departamento de Pintura (Pintura y Restauración) de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid.

²⁵ Este equipo pertenece al laboratorio de Materiales del IPCE.

²⁶ La resolución dependerá de la luz que atraviese la muestra desde abajo y está restringida por el fenómeno de difracción, que dependerá de la apertura numérica del sistema óptico y la longitud de onda de la luz utilizada (λ).

²⁷ Este equipo pertenece al laboratorio de Química aplicada del Departamento de Pintura (Pintura y Restauración) de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid.

materiales poliméricos fibrosos, para llevar a cabo la observación de la fibra se procede de forma similar a cuando se trata de fibras de origen natural. Es decir, se coloca sobre el portaobjetos, se desfibra, se añade una o dos gotas de agua y se cubre con el cubre-objetos.

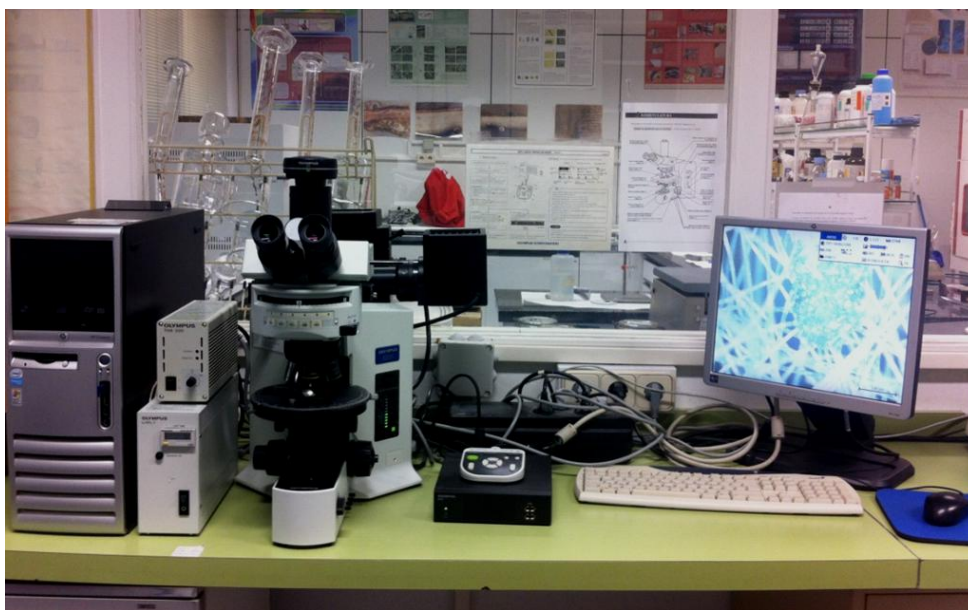


Fig. V.29. Microscopio petrográfico OLYMPUS modelo BX51 con accesorio de fluorescencia U-MNU2 y equipado con cámara digital DP21-CU

B) MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Mediante microscopía electrónica de barrido es posible confirmar y complementar los resultados obtenidos con las técnicas microscópicas anteriores (microscopía estereoscópica y óptica). A este respecto, el análisis morfológico es mucho más preciso debido al gran poder de resolución de la microscopía electrónica de barrido; además es posible llevar a cabo microanálisis elementales que permiten detectar la presencia de cargas y aditivos de naturaleza inorgánica.

En este tipo de microscopios el sistema de iluminación es un haz de electrones emitido por un filamento de wolframio. Este haz de electrones es sometido a una elevada diferencia de potencial por lo que presenta un elevado contenido energético. El haz se focaliza sobre la muestra y barre su superficie. Como consecuencia de la interacción del haz con la superficie de ésta se producen una serie de fenómenos, cada

uno de los cuales aporta datos de interés sobre la naturaleza de la muestra objeto de análisis. Estos fenómenos son emisión de electrones secundarios (SE), retrodispersados (BSE) y rayos X característicos (EDX). En el caso de los materiales estudiados el principal objetivo ha sido obtener información sobre la topografía de la muestra, es decir, su análisis morfológico. En algunos casos, también ha aportado información sobre la presencia de aditivos inorgánicos.

Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo

Las muestras han sido analizadas en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM 6400 con cañón de electrones de cátodo termoiónico de filamento de tungsteno y detector de electrones secundarios con resolución de la imagen a 25 KV de 3.5 nm (a 8 mm de distancia de trabajo) y de 10.0 nm (a 39 mm de distancia de trabajo). Este equipo lleva incorporado un espectrómetro de dispersión de energía marca LINK modelo eXL, con una resolución de 138 eV a 5,39 keV (Fig. V. 30).²⁸



Fig. V. 30 Microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM 6400. Lleva incorporado un espectrómetro de dispersión de energía marca LINK modelo eXL

²⁸ Este equipo pertenece al Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

Respecto a la preparación de la muestra, lo primero que hay que señalar es que su tamaño no debe exceder de 1cm^2 , para que pueda ser colocado en el portamuestras del microscopio electrónico de barrido, al que se fijan con una cinta adhesiva. Además debe ser conductora, por esta razón se recubre con una fina capa de un material conductor; en este caso se ha recubierto con oro.

V.2.4.2 Análisis Colorimétrico. Espectrofotocolorimetría

Un espectrofotómetro es un equipo de medida de color que se fundamenta en comparar la energía radiante que incide sobre el objeto con la energía reflejada por éste. En el diagrama que se recoge en la figura V.31 se indican sus componentes y disposición [CAPELLA ET AL., 2002: 125].

Como se puede apreciar en este esquema, la energía radiante procedente de una fuente de luz (iluminante) pasa a través de un acoplador óptico (AO1) y llega al monocromador. Las radiaciones que salen de éste corresponden a longitudes de onda estrechas y después de pasar por un segundo acoplador (AO2) inciden sobre la muestra. La señal emitida por la muestra, junto a la del blanco de referencia, son dirigidas a un tercer acoplador (AO3) y llegan al detector donde estas dos energías radiantes son relacionadas, generándose una señal que es procesada.

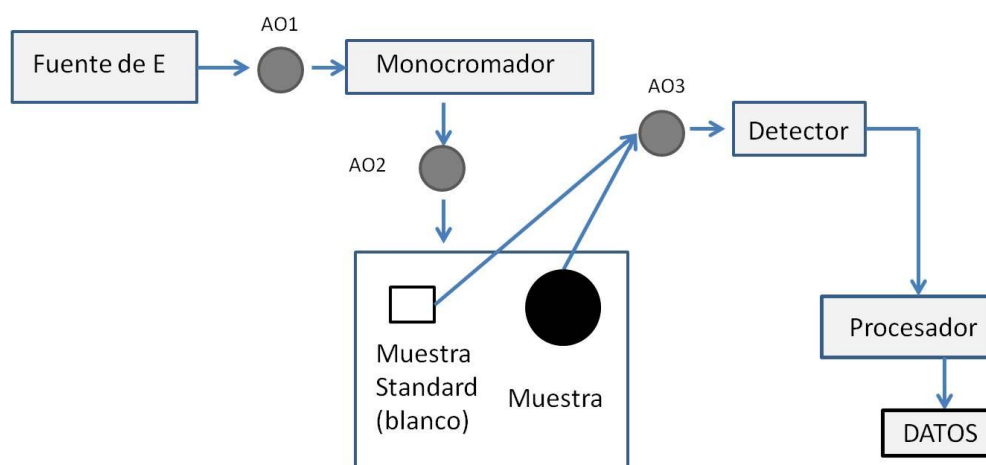


Fig. V.31. Diagrama esquemático de un espectrofotocolorímetro

Las medidas que proporciona se expresan en coordenadas CIELAB (L^* a^* b^*) suponiendo un iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE 1964 10°. Los cambios de color se calculan mediante la ecuación CIE1976, recomendada por la CIE [CIE, 2007]:

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Ec. V.6.}$$

donde: ΔE_{ab} es la diferencia de color, ΔL^* es la diferencia de luminosidad, y Δa^* y Δb^* son los parámetros de color del espacio CIELAB y no tienen un nombre específico.

En algunos casos los cambios de color se han calculado mediante la ecuación avanzada recomendada por la CIE CIEDE2000 [CIE, 2004]

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H}{K_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C}{K_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H}{K_H S_H}\right)} \quad \text{Ec. V.7.}$$

Donde $K_L=1$; $K_C=1$; $K_H=1$

Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo

Para realizar las medidas colorimétricas se ha utilizado un espectrofotómetro Konica Minolta CM 2600d, que trabaja dentro de un rango de longitud de onda de 400nm-700nm y un intervalo de 10nm. Trabaja con el iluminante estándar D65, observador estándar 10. Geometría óptica de reflexión (d/8). Diámetro de área de medida de 3 mm. Los datos han sido adquiridos mediante el software CM-S100w 1.91.0002 SpectraMagic y procesados posteriormente en hoja de cálculo. En la Figura V.32 se muestra el proceso de medición y adquisición de datos.²⁹

Las medidas se realizan directamente sobre el material; en el caso de materiales transparentes estas se realizan sobre el blanco estándar de referencia del equipo ($L=99,31$; $a = -0,04$; $b = -0,05$).

Las diferencias de color se calculan tomando como referencia las medidas correspondientes a las muestras no envejecidas. Por otra parte las diferencias de color

²⁹ Este equipo pertenece al laboratorio de Química aplicada del Departamento de Pintura (Pintura y Restauración) de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid.

umbrales y superiores al umbral han sido establecidas de acuerdo a las recomendaciones internacionales sobre evaluación de diferencias de color [MELGOSA et al., 2001].



Fig. V.32. Proceso de medidas de color con espectrofotocolorímetro Konica Minolta CM 2600d

V.2.5. ENSAYOS MECÁNICOS DE TRACCIÓN

Con el fin de conocer las cargas que pueden soportar los materiales, se efectúan ensayos que miden su comportamiento en distintas situaciones de tensión o esfuerzo. Uno de los ensayos mecánicos más importante es el ensayo de tracción, en donde una probeta, que responde a una forma y medidas determinadas, se coloca en una máquina de ensayo que consta de dos mordazas, una fija y otra móvil. Además se instala un extensómetro en la mitad de la probeta para medir la deformación producida, de esta manera es más exacta la medida pues se evita el error de escurrimiento de la probeta de las mordazas. El ensayo comienza cuando se procede a medir la carga que soporta la probeta, mientras se aplica el desplazamiento de la mordaza móvil. Un esquema de la máquina de ensayo de tracción se muestra en la figura V.33.

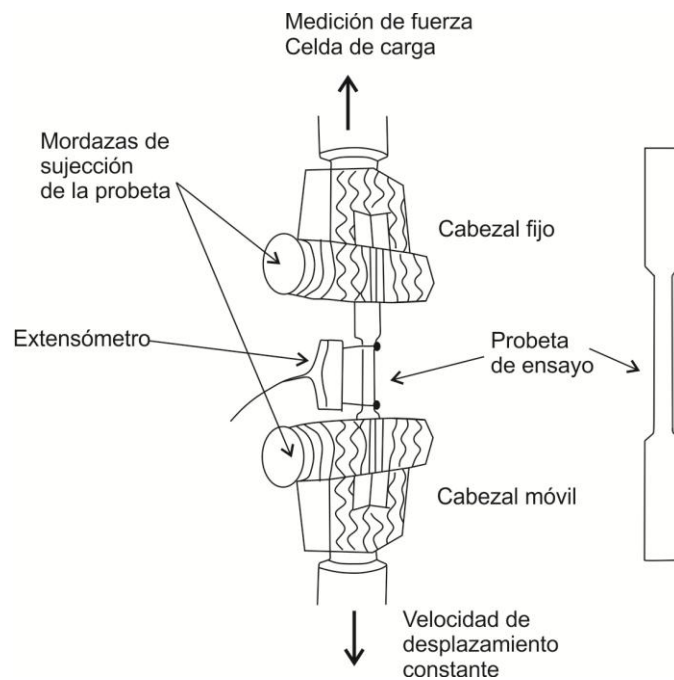


Fig. V.33. Esquema del funcionamiento de un equipo de ensayo de tracción. Disposición de la probeta entre las mordazas

Este ensayo mide la relación entre la carga soportada por el material y su deformación (alargamiento). Las mediciones de carga y deformación se realizan simultáneamente. De esta manera se obtienen los diagramas esfuerzo vs deformación, que caracterizan el comportamiento mecánico de cada material.

En la figura V.34 se muestra un diagrama esfuerzo vs deformación, dónde el esfuerzo (unidades de presión) es la fuerza por unidad de área y la deformación es el cambio en la longitud de la muestra

$$\text{Esfuerzo} = \frac{F}{S} \quad \text{Ec. V.8.}$$

$$\text{Deformación} = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) 100 \quad \text{Ec. V.9.}$$

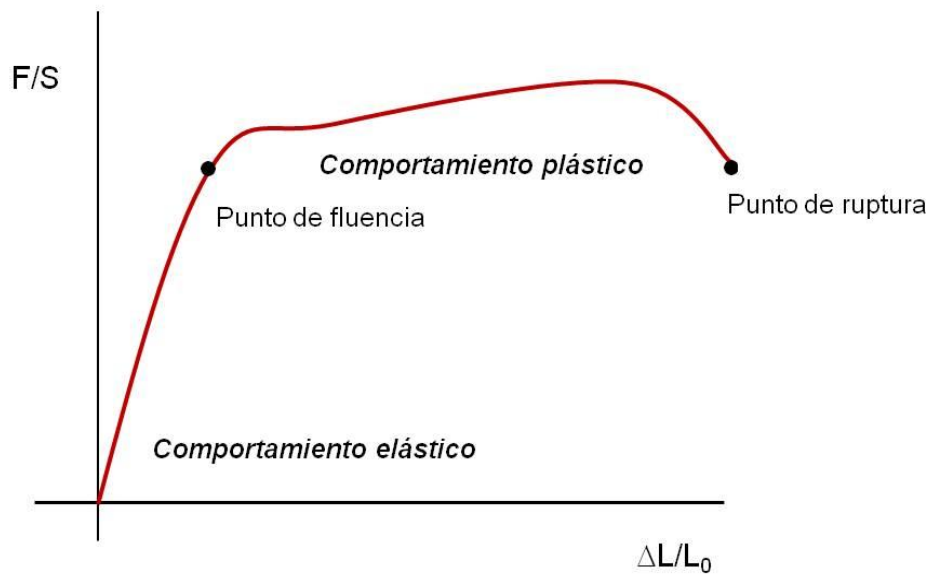


Fig. V.34. Diagrama esfuerzo vs deformación

Como ya se ha explicado en el apartado IV.2.3.1, las curvas tienen una primera parte lineal llamada **zona elástica**, donde la probeta se comporta como un resorte, es decir, si se quita la carga en esa zona, la probeta regresa a su longitud inicial.

Cuando la curva se desvía de la recta inicial, el material alcanza el punto de fluencia; a partir de aquí el material comienza a adquirir una deformación permanente y se considera que ha comenzado la **zona plástica** del ensayo de tracción. El valor límite entre la zona elástica y la zona plástica es el *punto de fluencia* (yield point).

Después de la fluencia sigue una parte inestable, cuya evolución depende de cada material, hasta llegar a un máximo. En ese punto la probeta muestra su punto débil, concentrando la deformación en una zona en la cual se forma un cuello, provocando que la carga deje de aumentar. Al adelgazarse la probeta la carga queda aplicada en menor área, provocando la ruptura (*punto de ruptura*).

Equipamiento utilizado y condiciones de trabajo

El equipo utilizado ha sido un dinamómetro Alliance RT/5 (Fig. V.35) que trabaja en unas condiciones de temperatura y humedad de ensayo controladas ($T=25^{\circ}\text{C}$ y $\text{HR}=50\%$). La distancia entre mordazas fue de 10mm. Los ensayos se realizaron a tres velocidades (5, 50 y 500 mm/min).³⁰

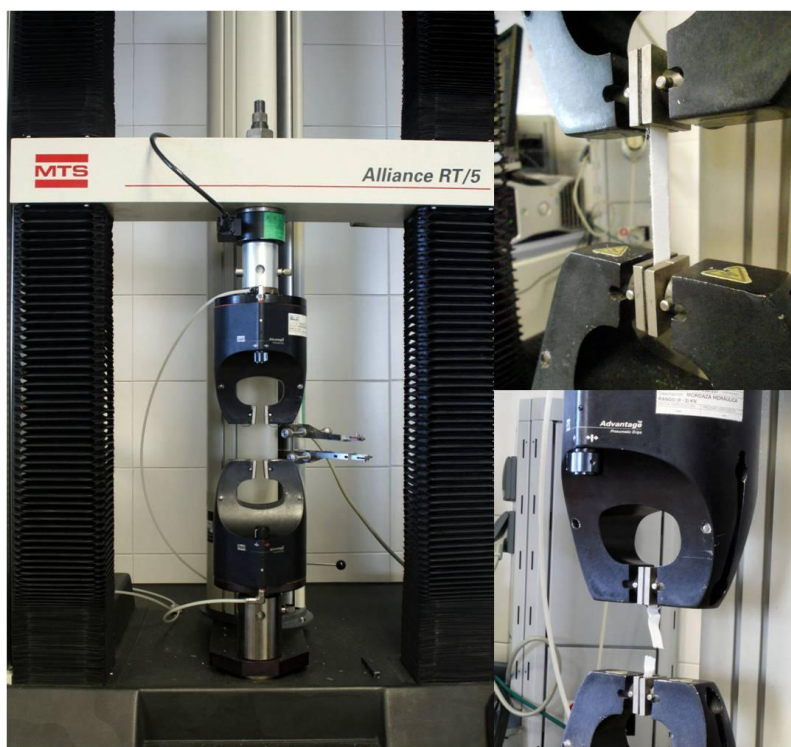


Fig. V.35. Dinamómetro Alliance RT/5

Las muestras (probetas) se han preparado siguiendo la norma existente al efecto, que viene determinada por el tipo de ensayo y las características del material ensayado. La norma de ensayo utilizada ha sido la ISO 527-3: 1995, dónde se describe la preparación de probetas tipo 1B y probetas rectangulares tipo 2. La forma y dimensiones de estas probetas se muestran en la figuras V.36 y V.37 y en las Tablas V.1. y V.2.

³⁰ Este equipo pertenece al Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la Universidad Rey Juan Carlos (URJC).

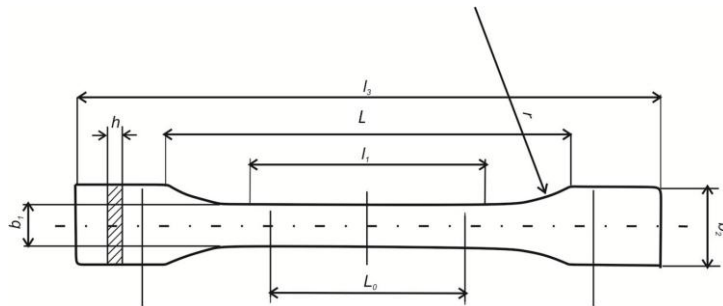


Fig. V.36. Probeta tipo 1B para la realización de ensayos de tracción (según norma ISO 527-3: 1995)

Tabla V.1. Características dimensionales de la probeta tipo 1B según norma ISO 527-3

Abreviatura	Dimensión	Medidas (mm)
l_3	Longitud total	≥ 150
l_1	Longitud de la zona paralela estrecha	$60 \pm 0,5$
r	Radio	≥ 60
b_2	Anchura en los extremos	$20,0 \pm 0,5$
b_1	Anchura en la zona estrecha	$10,0 \pm 0,2$
h	Espesor recomendado	< 1
L_0	Distancia entre marcas	$50,0 \pm 0,5$
L	Distancia inicial entre mordazas	115 ± 5

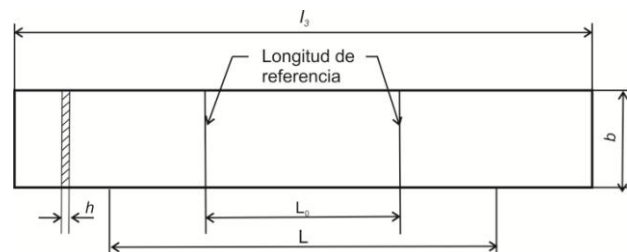


Fig. V.37. Probeta rectangular tipo 2 para la realización de ensayos de tracción (según norma ISO 527-3: 1995)

Tabla V.2. Características dimensionales de la probeta rectangular tipo2 según norma ISO 527-3

Abreviatura	Dimensión	Medidas (mm)
l_3	Longitud total	≥ 150
b	Anchura	de 10 a 25mm
h	Espesor	≤ 1
L_0	Longitud de referencia	$50 \pm 0,5$
L	Distancia inicial entre mordazas	100 ± 5

Para la obtención de las probetas tipo 1B es necesario el uso de una troqueladora o una fresadora según el tipo de material (Fig. V. 38)³¹. Para la realización de probetas rectangulares, en nuestro caso, se utilizó una herramienta cortadora manual que consta de dos cuchillas paralelas, fabricada en el taller mecánico de la Facultad de Ciencias Físicas de la UCM siguiendo el diseñado desarrollado por el Laboratorio de Análisis y Ensayos del Centro Tecnológico de Repsol (Fig. V.39).

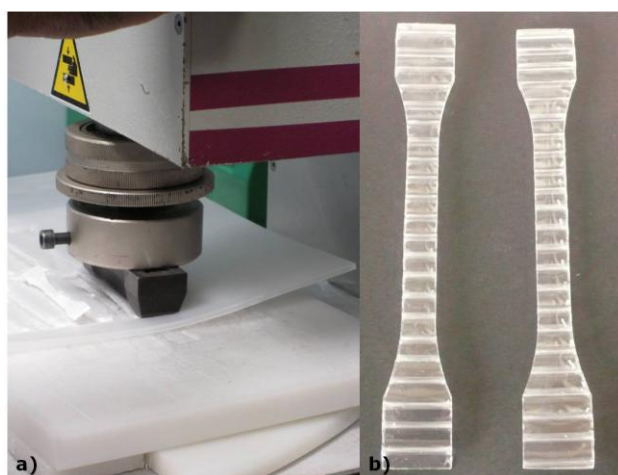


Fig. V.38. Troqueladora utilizada para la preparación de probetas tipo 1A (a) y ejemplo de las probetas obtenidas de Lexan®celular (poli(carbonato)) (b)

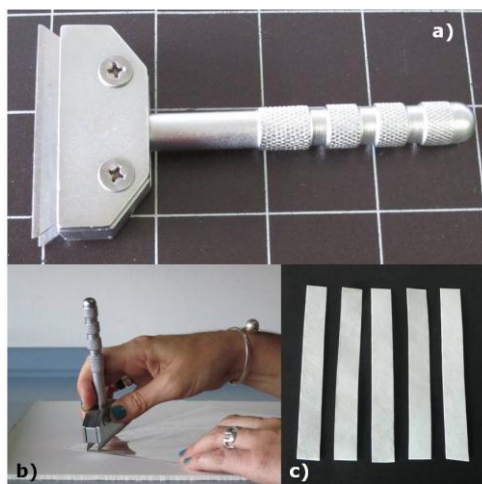


Fig. V.39. a) Herramienta cortadora manual de cuchillas paralelas; b) preparación de probetas tipo 2; c) probetas tipo 2 de Cinta Tyvek® (PBA sobre soporte de HDPE)

³¹ Este equipo pertenece al Laboratorio de Análisis y Ensayos del Centro Tecnológico de Repsol ubicado en Móstoles (Madrid).

V.3 PROTOCOLOS DE ENVEJECIMIENTO

Dentro del contexto del estudio de materiales utilizados en procesos de Conservación y Restauración, es muy habitual que éstos sean sometidos a procesos de envejecimiento artificial acelerado. La finalidad es evaluar su comportamiento a largo plazo y de esta manera poder dar unas recomendaciones de uso.

Para que el proceso de envejecimiento artificial sea reproducible y se pueda realizar un estudio comparativo de los materiales investigados, es necesario diseñar protocolos que se adecúen a los ensayos de envejecimiento que se van a aplicar y al tipo de materiales que se van a estudiar (Anexo I: FICHAS DE MATERIALES ESTUDIADOS)

Por tanto, los principales objetivos de los ensayos de envejecimiento acelerado son:

1. Clasificar los materiales con respecto a su estabilidad química y durabilidad física.
2. Predecir su comportamiento a largo plazo y clasificar los materiales según su resistencia a las condiciones de envejecimiento artificial acelerado aplicadas.
3. Determinar el mecanismo de degradación y sus consecuencias físicas y químicas.

Se puede definir la *estabilidad química* de un material como la resistencia a aquellos factores medioambientales, tales como oxígeno, temperatura, radiaciones electromagnéticas, humedad y contaminación ambiental, que teóricamente pueden provocar cambios en su composición química original; asimismo, la *durabilidad* se puede definir como la resistencia física al cambio [FELLER, 1994: 5-11]. A este respecto, Feller realiza una clasificación de materiales según su estabilidad frente a la radiación electromagnética y establece las siguientes categorías [FELLER, 1975: 135-150]. :

Clase A: calidad excelente. Se podría considerar que su comportamiento sería satisfactorio durante 100 años.

Clase B: estabilidad intermedia. Se podría considerar que su comportamiento sería satisfactorio dentro de un intervalo de 20-100 años.

Clase C: poca estabilidad. Material que se degrada en menos de 20 años de uso normal.

Clase T: material para estar en contacto de forma temporal (6 meses como máximo).

Teniendo en cuenta que son varios los factores que pueden influir en el envejecimiento de los materiales (Fig. V.40), obviamente será necesario controlar con precisión las condiciones de envejecimiento, es decir las variables ensayadas. Por esta razón resulta imprescindible diseñar un protocolo de envejecimiento en el que queden establecidas las condiciones de envejecimiento, así como el tiempo o ciclos de envejecimiento. Si el diseño es el apropiado se obtendrán resultados que permitirán obtener conclusiones en cuanto a la predicción del comportamiento de los materiales a largo plazo.



Fig. V.40. Factores responsables del envejecimiento de los materiales

En la literatura existen algunos trabajos en los que se pone de manifiesto la importancia de un adecuado diseño de protocolos de envejecimiento. Este es el caso de los estudios de envejecimiento realizados sobre un terpolímero acrílico [FELLER, BAILIE, 1966]. En un primer ensayo la variable de envejecimiento controlada fue la radiación electromagnética (cámara Arco-Xenon) y en estas condiciones el material investigado experimentó simultáneamente procesos de entrecruzamiento y ruptura de las cadenas poliméricas. A partir de estos resultados, se concluyó su comportamiento a largo plazo, el material no se dio como válido en el uso del campo de Conservación y Restauración.

Sin embargo, en un trabajo posterior [FELLER ET AL, 1981] el proceso de envejecimiento se llevó a cabo con control de la radiación (Arco-Xenon) y de la temperatura y, además, teniendo en cuenta las condiciones de uso del material ensayado se suavizaron las condiciones de la radiación electromagnética mediante el uso de un filtro ventana (para simulación de condiciones en el interior de un museo). Los resultados obtenidos en este caso indicaron que la reticulación y escisión de cadenas era insignificante; por tanto, finalmente se concluyó que el comportamiento del material a largo plazo podía predecirse como estable.

La explicación a estos diferentes resultados se puede atribuir a que el aumento de temperatura intensifica la tendencia de algunos polímeros a reticular; por tanto, en este experimento, el control de la temperatura en el envejecimiento bajo la radiación (Arco-Xenon) ha sido fundamental.

Según lo anterior, para diseñar de forma apropiada un protocolo de envejecimiento es necesario definir cuáles son las propiedades deseables de un material para una aplicación particular y determinar el grado en el que se deben cumplir.

Hay que tener en cuenta que los cambios en algunas propiedades físicas están influenciados por los cambios químicos ocurridos con el envejecimiento, por lo que puede resultar apropiado evaluar las variaciones producidas en las primeras como sistema para validar la durabilidad del material y su relación con los cambios en su estructura química. Lo importante es decidir que propiedades se deben medir como indicador de la magnitud del envejecimiento. Obviamente, también es necesario controlar las modificaciones producidas en la composición química.

En algunos casos y según el material, pueden detectarse simultáneamente varias consecuencias del envejecimiento (amarilleamiento, decoloración, fragilidad, rotura, etc). Por tanto, es importante hacer mediciones de diferentes indicadores de los cambios que se puedan producir. Si únicamente se mide una propiedad cabe la posibilidad de que la escogida no proporcione una información real del conjunto de variaciones que pueda experimentar el material. Por ejemplo, como ya se ha explicado en el apartado IV 3.3. el poli (cloruro) de vinilo (PVC) $[-(\text{CH}_2=\text{CHCl})-]$, experimenta fácilmente procesos de descomposición (termodescomposición) en los que se produce ruptura de la cadena perdiendo ácido clorhídrico (HCl). Este proceso va acompañado de la formación de dobles enlaces conjugados a lo largo de la cadena principal, lo que

producirá reacciones de oxidación dando lugar a un amarilleamiento del material. En este caso, la evaluación de su degradación estaría centrada en mediciones de amarilleamiento y de la presencia de cloruro de hidrógeno como indicadores de envejecimiento.

En este trabajo los principales indicadores de variación que se han escogido han sido:

- Propiedades físicas: color (amarilleamiento) como indicador de los procesos de oxidación, variación de la masa molecular y propiedades mecánicas como indicadores de la ruptura de cadenas.

- Propiedades químicas: composición química del material. Por ejemplo la aparición de grupos carbonilo (-C=O-) está relacionada con procesos de oxidación que llevan asociada una variación cromática y en muchos casos una fragmentación de la cadena polimérica. Asimismo, la pérdida de otros compuestos añadidos como plastificantes va asociada a un aumento de rigidez en el material.

Con el fin de controlar las condiciones de envejecimiento artificial acelerado, los ensayos se han llevado a cabo en diferentes tipos de cámaras climáticas que permiten trabajar bajo norma y en condiciones controladas de: a) radiación electromagnética, b) temperatura y humedad y c) temperatura; siendo éstas las variables de envejecimiento artificial que normalmente se utilizan en las investigaciones dirigidas al estudio de polímeros [FELLER, 1994; JACQUES, 2000; SCHAEFFER, 2002].

V.3.1 RADIACIÓN ARCO-XENÓN.

Las cámaras de simulación solar mediante lámparas de arco Xenón reciben esta denominación por el tipo de lámparas utilizadas como fuente de radiación. Se trata de una ampolla de vidrio en cuyo interior se inyecta el gas Xenón.³² En sus extremos se sitúan respectivamente el cátodo y el ánodo, de tal manera que haciendo saltar un arco eléctrico de alto voltaje entre ambos polos, se provoca la ionización del gas

³² Existen dos variedades de lámparas de arco Xenón: de xenón puro, contiene únicamente este gas, y de xenón-mercurio, que además de Xenón contiene pequeñas cantidades de mercurio.

Xenón, dando lugar a una elevadísima intensidad lumínica, dentro del campo de emisión espectral equivalente a la del sol, pero de forma controlada (Fig. V.41).

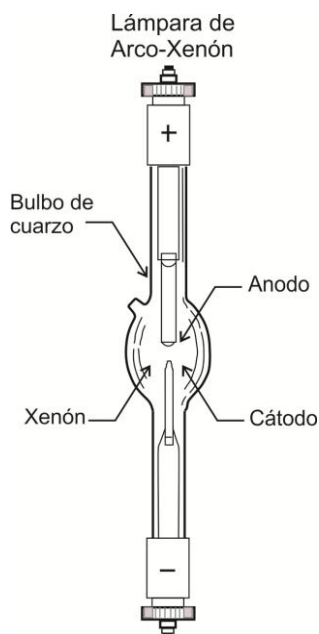


Fig. V.41. Lámpara Arco-Xenón

El efecto filtrante ejercido por las capas externas de la atmósfera, especialmente la capa de ozono, la luz que llega a la superficie de la tierra proveniente del sol se extiende desde la región del infrarrojo ($>700\text{nm}$) hasta la región ultravioleta (en torno a los 290nm), pasando por el espectro visible (entre $400\text{-}700\text{nm}$). Las cámaras con lámparas Arco-Xenón son capaces de reproducir estas condiciones de la radiación solar puesto que emiten tanto en el infrarrojo como en el visible además de tener un alto componente de emisión ultravioleta que es el responsable máximo del deterioro fotoquímico.

Protocolo de Envejecimiento.

Para el diseño del protocolo de ensayos de envejecimiento artificial acelerado bajo la acción de la radiación Arco-Xenón se siguió la norma UNE-EN ISO 4892-2, en la que se explican los métodos de exposición de probetas a este tipo de radiación incluyendo los ciclos de tiempos de envejecimiento (horas de exposición a la radiación y horas de oscuridad).

En la mayoría de materiales estudiados, los ciclos de envejecimiento aplicados han sido cuatro; cada uno de ellos incluye las horas de exposición de la muestra a la

radiación y las horas de mantenimiento en la oscuridad. Estos tiempos son acumulativos, por lo que las últimas medidas y/o análisis corresponderán al número total de horas a las que se ha expuesto la muestra (1800h) y al número total de horas que han estado en oscuridad (240h) (Tabla V.3). Se efectúan medidas al final de cada ciclo, para así evaluar la variación del material con el tiempo de envejecimiento.

Tabla V.3. Envejecimiento bajo la radiación con lámpara arco-Xenon, según norma UNE-EN ISO 4892-2. Ciclos y medidas realizadas

Ciclos	Tiempo de exposición (h) + Tiempo oscuridad (h)	Medida
Ciclo 1: 120h exposición + 24h oscuridad	120 + 24	1
Ciclo 2: 240h exposición + 24h oscuridad	360 + 48	2
Ciclo 3: 480h exposición + 72h oscuridad	840 + 120	3
Ciclo 4: 960h exposición + 120h oscuridad	1800 + 240	4
Tiempo total de envejecimiento: Ciclo 1 + Ciclo 2+ Ciclo 3+ Ciclo 4: 1800h exposición + 240h oscuridad		

Equipamiento utilizado y preparación de muestra

Para llevar a cabo este ensayo se ha utilizado una cámara Arco-Xenón Suntest XLS+³³ dotada de tres lámparas Arco-Xenón refrigeradas con aire que trabajan con control de la irradiancia y con configuración espectral de 300 -400 nm ($\lambda \geq 295\text{nm}$), con una radiación de 765 W/m^2 y con control de temperatura (BST): 40°C - 100°C . Dispone de un filtro ventana que elimina las radiaciones UV por debajo de aproximadamente 320nm, para simular la exposición a través de cristales de 3mm de espesor (interior de museos).

El control de temperatura BST (Black Standard Temperature) resulta imprescindible en estos tipos de ensayo ya que la radiación lumínica lleva asociada una temperatura, por lo que se hace necesario su control para evitar que exista un calentamiento excesivo y esta variable influya en el envejecimiento lumínico. La

³³ Se ha trabajado con dos cámaras de envejecimiento (Fig V 42) en iguales condiciones de trabajo pero con diferentes dimensiones, una de ellas perteneciente al laboratorio de materiales del IPCE y la otra pertenece al laboratorio de Química aplicada del Departamento de Pintura (Pintura y Restauración) de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid

temperatura de control BST se ha mantenido constante a 45°C en todos los experimentos.

Las muestras han sido preparadas atendiendo a las dimensiones de las cámaras de envejecimiento (áreas de exposición: 2700 y 1100cm²), las normas de ensayo aplicadas y las propias características del material.

En las figura V.42 a y b se muestran el diseño y capacidad interior de las cámaras. Teniendo en cuenta estas características y con el fin de optimizar el espacio disponible en su interior, las dimensiones de las muestras han sido de 5x2,5 cm. Este tamaño de muestra es suficiente para realizar los análisis correspondientes a la caracterización química, análisis morfológico, medida cromática, ensayos térmicos y distribución de masas moleculares.



Fig. V.42. Cámaras climática. Diseño y medidas. a) Suntest XXL+ (laboratorio de Química aplicada del Departamento de Pintura de la Facultad de Bellas Artes. UCM, b) Suntest XLS+ (IPCE)

Antes de proceder a la realización de los ensayos y con el fin de evitar cualquier error en la identificación de la cara expuesta a la radiación, todas las muestras han sido etiquetadas, marcando con una E la cara del material que recibe la radiación. Por otra parte, puesto que la temperatura asociada a la radiación está controlada, la mitad de la superficie de las muestras se ha cubierto con una cartulina negra (Fig. V.43), para evitar la exposición a la radiación y, además, poder estudiar los efectos provocados únicamente por la acción de la temperatura alcanzada en el interior de la cámara, si esto se considerara oportuno en posteriores investigaciones.³⁴

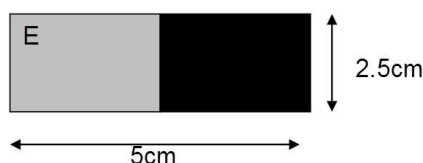


Fig. V.43. Dimensiones de las probetas envejecidas en cámara climática Suntest XLS+. Disposición de la cartulina negra y de la etiqueta (E=cara externa)

Se han preparado tres muestras por cada uno de los materiales estudiados, con el fin de obtener reproductibilidad a la hora de realizar las medidas de control.³⁵

Asimismo, para facilitar su manipulación y ordenación, las muestras se han colocado en una bandeja de aluminio especialmente diseñada al efecto, que dispone de unas ranuras para poder situar elementos de sujeción (cordones de aluminio) sobre las muestras y evitar que varíen de posición debido a la ventilación existente en el interior de la cámara; el soporte así preparado se muestra en la figura V.44.

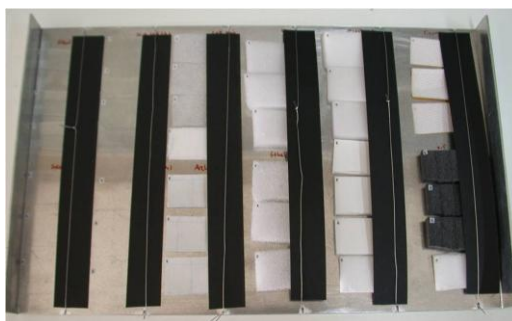


Fig. V.44. Muestras, soporte y elementos de sujeción

³⁴ En esta Tesis, no se ha realizado la comparación de resultados entre muestras expuestas a la radiación y la temperatura asociada a este envejecimiento artificial, con muestras envejecidas únicamente con la temperatura asociada a la radiación como variable controlada.

³⁵ En relación a la posibilidad de ampliar la investigación en un futuro cabe señalar que también se han guardado en oscuridad tres muestras de las mismas medidas (5x2, 5 cm) por cada uno de los materiales ensayados. Con estas muestras se podrá estudiar la evolución de su comportamiento con el envejecimiento natural.

Hay que señalar que cuando se trata de materiales que van a ser sometidos a ensayos mecánicos de tracción, antes y después del envejecimiento, las probetas deben obedecer a unas dimensiones y forma determinada, según la norma que aplica [GÓMEZ ET AL., 2011]; por tanto en estos casos las muestras han sido preparadas siguiendo la norma existente al efecto (véase apartado V.2.5).

Dada la variedad de materiales estudiados, algunas probetas han sido preparadas siguiendo una metodología pensando en las peculiaridades de éstos. En el caso de los materiales compuestos laminados, se han preparado tantas muestras como láminas o capas componen el material. En aquellos casos en los que no ha sido posible separar cada una de las láminas, se realizaron ensayos por la cara externa e interna del material.

Para las muestras líquidas (adhesivos y consolidantes), se prepararon extensiones de las mismas sobre una plancha de vidrio con 1 cm de grosor, suficientemente resistente para poder realizar los análisis de FTIR- ATR sobre ellas sin riesgo de ruptura. Para obtener un espesor constante, las muestras se prepararon tomando un volumen determinado y depositándolo sobre un área de dimensiones conocidas.

La figura V.45 ilustra las muestras de algunos de los materiales preparadas según sus peculiaridades y el tipo de ensayo a realizar.

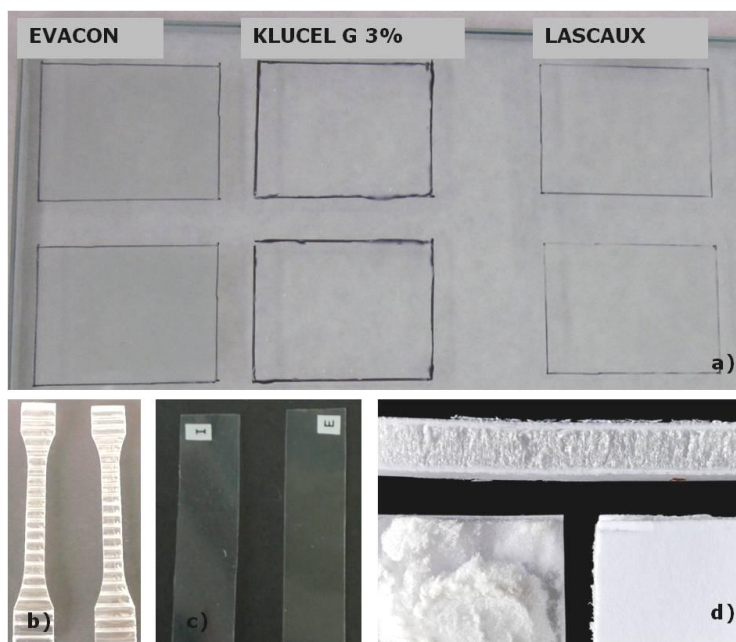


Fig. V.45. a) Extensiones de adhesivos aplicados sobre plancha de vidrio; b) probetas normalizadas tipo 1B para ensayo de tracción (Lexan® celular); c) probetas normalizadas tipo 2 y con identificación de cara externa (E) e interna (I) (Beva Film) d) cartón pluma (material compuesto): cartón externo y núcleo espumado

V.3.2 RADIACIÓN UV

Cuando se trata de estudiar el comportamiento de materiales que van a ser utilizados en condiciones de iluminación no controladas o especialmente agresivas, tales como un ambiente externo, resulta útil realizar un envejecimiento artificial bajo la acción de la radiación UV.

Por otra parte, el uso de este tipo de radiación puede resultar interesante como una primera aproximación al comportamiento de los materiales a largo plazo, puesto que las lámparas con emisión de radiación UV tendrán efectos más agresivos sobre la muestra, acelerando el envejecimiento y sus alteraciones.

Siguiendo este planteamiento, en algunos casos, se ha considerado oportuno realizar ensayos en una cámara de radiación UV; los resultados obtenidos en estas condiciones han sido comparados con los correspondientes al envejecimiento bajo radiación arco Xenón (menos agresivo).

Protocolo de Envejecimiento

Se han aplicado dos ciclos de envejecimiento realizándose medidas intermedias. Inicialmente éstas se realizaron cada 24 horas para poder evaluar el deterioro (en el caso de que existiera) de manera más precisa. En las etapas siguientes se ampliaron los tiempos de medida. El tiempo total de exposición a la radiación fue de 2448h (Tabla V.4)

Tabla V. 4. Envejecimiento bajo la radiación con lámpara UV (Ultravioleta-B). Ciclos y medidas realizadas

Ciclos	Tiempo de exposición (h)	Medida
Ciclo 1: 528h de exposición	0	1
	24	2
	48	3
	72	4
	96	5
	216	6
	352	7
	432	8
	528	9
Ciclo 2: 1920 h de exposición	840	10
	1536	11
	1920	12
Tiempo total de envejecimiento: Ciclo 1 + Ciclo 2: 2448h de exposición		

Equipamiento utilizado y preparación de muestras

El envejecimiento se realizó en una cámara UV, prototipo fabricado según Norma UNE 53-104-86 (Fig. V.46) y equipado con tubos fluorescentes Ultraviolet-B TL 40W/12RS que emiten dentro del rango 260 - 400nm, con un máximo de emisión a 309nm (Fig. V.47).³⁶



Fig. V.46. Cámara de envejecimiento con radiación UV. Prototipo fabricado según Norma UNE 53-104-86.

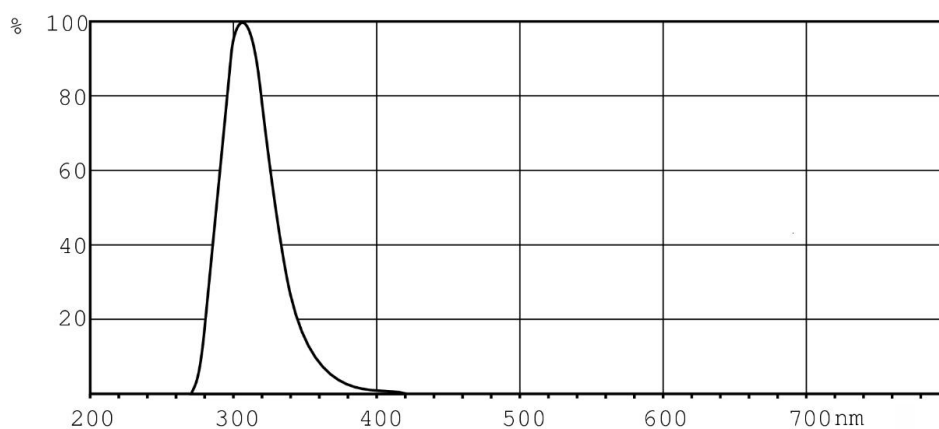


Fig. V.47. Distribución espectral de energía tubos fluorescentes Ultraviolet-B TL 40W/12RS

Las dimensiones de las muestras se han ajustada al tipo de análisis y medidas realizadas. Todas ellas han sido convenientemente etiquetadas. Los materiales envejecidos en estas condiciones han sido: láminas constitutivas de funda fotográfica, espumas utilizadas como soportes y núcleo espumado de cartón pluma.

³⁶ Este equipo pertenece al laboratorio de Química aplicada del Departamento de Pintura (Pintura y Restauración) de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid

V.3.3 HUMEDAD/TEMPERATURA

Es sabido que la degradación de los materiales se acelera por la presencia de humedad puesto que el agua puede participar en los procesos de deterioro de diferentes maneras. Así su acción puede ser química (produciendo reacciones de hidrólisis), física (favoreciendo la pérdida de unión entre el polímero y aditivos como los plastificantes), fotoquímica (generación de radicales hidroxilo) y corrosiva (facilitando la ionización y movilidad de especies iónicas).

En cuanto a los polímeros, los distintos tipos de efectos provocados por la presencia de agua serán más o menos importantes dependiendo del proceso de polimerización mediante el que se ha obtenido, de su estructura y de sus características higroscópicas. Por ejemplo en los polímeros obtenidos mediante policondensación con pérdida de una molécula de agua, la reacción puede invertirse generando acidez.

Así pues, el efecto de la humedad debe estudiarse en ciertos casos en los que no bastaría únicamente con los ensayos de envejecimiento bajo la acción de la radiación pues, únicamente, con el control de esta variable las temperaturas a las que se llega hacen que se disminuya el contenido en humedad de la muestra y no se observe el deterioro debido a este parámetro.

El contenido en humedad de un material está controlado por la presión de vapor de agua en la atmosfera por lo que la tasa de deterioro del material estará relacionada con la humedad relativa (HR) o contenido de humedad del aire en relación con el contenido máximo posible de vapor de agua en el aire a una presión y temperatura dada.

Por eso ha sido necesario realizar ensayos con control de la humedad y temperatura para algunos casos concretos [FELLER, 1994], aunque cabe decir que el efecto de la radiación es el que más acusa los factores responsables de la degradación química.

Protocolo de envejecimiento

El diseño de un protocolo de envejecimiento con control de humedad y temperatura se ha realizado bajo indicaciones de normativa [ISO 9142:2003], de la que se extraen las condiciones de ciclos de envejecimiento por H/T.

Los materiales se han acondicionado al inicio y final de cada ciclo a 23°C y 50% de HR.

Se realizan diez ciclos de 168h cada uno, por lo que las horas de envejecimiento bajo H/T controladas son 1680h. Se efectúan medidas al final de cada ciclo. En la tabla V. se reflejan las horas a las que las muestras han sido expuestas a diferentes condiciones de humedad y temperatura en cada ciclo.

Tabla V 5. Envejecimiento bajo la radiación de Humedad y Temperatura. Ciclo

Humedad y Temperatura	Tiempo (h)
90% y 23°C	24h
30% y 55°C	24h
90% y 23°C	72h
30% y 55°C	48h
Tiempo total de envejecimiento: 10 Ciclos de envejecimiento H/T de 168h (7 días): 1680h	

Equipamiento utilizado y preparación de muestras

Para el envejecimiento frente a la humedad y temperatura se ha utilizado una cámara climática Heraeus Vötsch. HC mod. 2020 (Figura V 48)³⁷



Fig. V.48. a) Cámara climática con control H/T, b) detalle de muestras sobre rejilla en interior

³⁷ Este equipo pertenece al laboratorio de materiales del IPCE

Igual que para el envejecimiento bajo la radiación arco-Xenon, las muestras han sido preparadas atendiendo a factores dimensionales, normas de ensayo y características del material, teniendo unas dimensiones de 5 x 2,5 cm.

También se han preparado tres muestras por cada uno de los materiales estudiados para obtener reproductibilidad a la hora de realizar las medidas de control y se han etiquetado todas las muestras, en este caso no ha hecho falta reflejar la cara expuesta de la no expuesta pues las muestras se depositan sobre una rejilla y el ambiente de humedad y temperatura controlado se crea en todo el volumen de la cámara entendiéndose que toda la dimensión de la muestra se ve afectada por la humedad y temperatura fijada, tal y como se observa en la figura V 48 b.

Tal y como se ha explicado, los ensayos de envejecimiento bajo la acción de la humedad y la temperatura se han realizado para muestras de materiales concretos.

Son materiales sobre los que, la acción de la humedad, puede afectar al comportamiento a largo plazo, dadas sus propiedades químicas, los materiales han sido los siguientes:

- Dos fundas fotográficas y una lámina de encapsulado, las tres muestras son de poliéster. El poliéster es un polímero sintetizado por una reacción de policondensación que en presencia de humedad puede verse afectada dando lugar a productos ácidos
- Adhesivo termofundible de poliacrilato. El poliacrilato es un polímero susceptible de producir reacciones de hidrólisis

V.3.4 TEMPERATURA

En algunos polímeros la temperatura de transición vítrea marcará la temperatura de trabajo, como por ejemplo en los adhesivos sensibles a la presión (PSA). Los polímeros más utilizados como PSA son esterres acrílicos de alcoholes de cadena carbonada de 4 a 12 carbonos en estos materiales la temperatura de transición vítrea (T_g) define el rango de trabajo (50-75°C) [HORIE, 1994] por ejemplo el polibutil acrilato presente en los adhesivos de la familia Tyvek®, donde su T_g es de 54°C [SKEIST, 1990]. Este valor de temperatura condicionará su uso pues a temperaturas superiores a esta T_g el movimiento entre cadenas aumenta pasando a ser un material elástico, el adhesivo se ablanda y si se ablanda mucho pierde propiedades adhesivas, mientras que a temperaturas inferiores el movimiento entre cadenas poliméricas disminuye convirtiéndose en un material rígido y quebradizo.

Otro grupo de adhesivos en los que la temperatura de uso es determinante en su aplicación son los adhesivos sensibles al calor, en este grupo se incluyen los

acrilatos y la familia de los adhesivos BEVA, estos últimos están compuestos principalmente por una mezcla de etil vinil acetato (EVA), ceras y resinas cetónicas [GERGER, 1984].

Estos adhesivos necesitan calor para aplicarse, habitualmente el adhesivo viene disperso sobre un soporte (siliconado) al que se le aplicará calor de forma homogénea y a temperaturas no muy elevadas (60-70°C), por ejemplo con una plancha.

Así pues realizar ensayos de envejecimiento acelerado teniendo como control de variable la temperatura es muy útil en algunos casos.

Protocolo de envejecimiento

El protocolo de envejecimiento con control de la temperatura ha consistido en un ciclo de 1968h donde las muestras se han sometido a una temperatura constante de 60°C. Se han realizado cinco medidas de las muestras (previamente acondicionadas a T=23°C) a distintas horas de envejecimiento: 24, 192, 504, 1272 y 1968h. En la tabla V.6 se exponen las horas de medidas dentro del ciclo.

Tabla V.6. Envejecimiento bajo la acción la Temperatura (T=60°C). Ciclo y medidas realizadas.

Temperatura	Medidas
60°C	24h
60°C	192h
60°C	504h
60°C	1272h
60°C	1968
Ciclo de envejecimiento T:1968h	

Equipamiento utilizado y preparación de muestras

El envejecimiento bajo la acción de la temperatura se ha realizado en una estufa P Selecta con una temperatura constante de 60°C (Fig V 49)³⁸

³⁸ Este equipo pertenece al laboratorio de Química aplicada del Departamento de Pintura (Pintura y Restauración) de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid

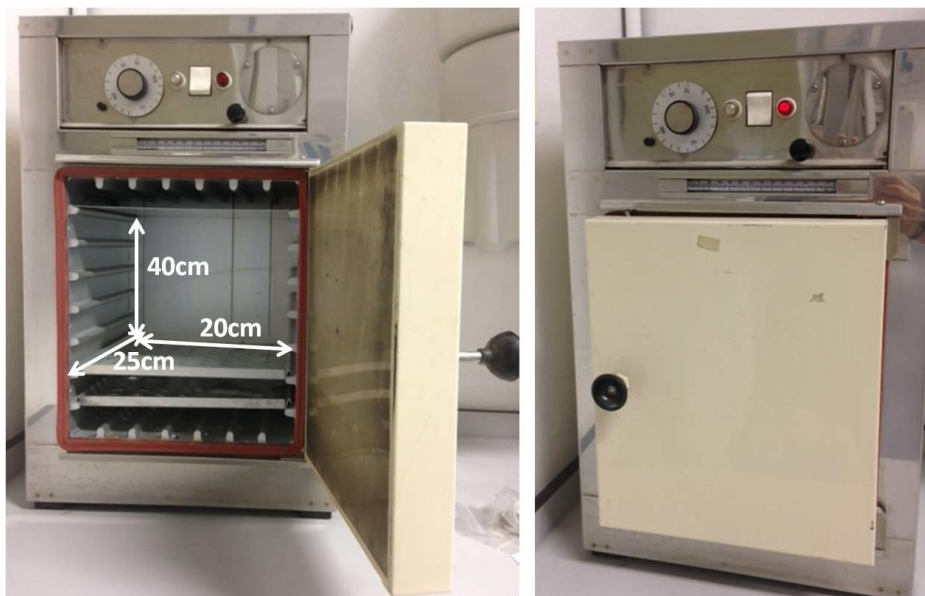


Fig. V.49. Cámara climática con control de temperatura

Las dimensiones de las muestras, al igual que para los ensayos de envejecimiento bajo la acción de la radiación arco-Xenon y de humedad y temperatura han sido de 5 x 2.5cm.

Por cada uno de los materiales estudiados se han preparado tres muestras que han sido perfectamente etiquetadas y al igual que en el caso de las muestras sometidas a un envejecimiento con control de la humedad y temperatura no ha hecho falta reflejar la cara expuesta de la no expuesta pues las muestras se depositan sobre una rejilla y la temperatura controlada a 60°C se distribuye de forma homogénea en todo el volumen de la cámara.

Dentro de los materiales estudiados aquellos sobre los que puede ser relevante este estudio de envejecimiento con control de la temperatura debido a sus características (dónde la temperatura a 60°C será la temperatura de uso de estos materiales en los casos más extremos), son los siguientes:

- Dos adhesivos sensibles al calor (termofundibles): poliacrilato y adhesivo BEVA.
- Adhesivo sensible a la presión (PSA): polibutilacrilato

Todos los materiales se someten a este ensayo aunque se ha de decir que todos los materiales estudiados tienen una temperatura de fusión mayor de 60°C por lo que el efecto de la temperatura no les afectará.

CAPÍTULO VI

MATERIALES OBJETO DE ESTUDIO. RESULTADOS EXPERIMENTALES

VI.1 INTRODUCCIÓN

El uso de polímeros sintéticos y de los materiales obtenidos a partir de su procesamiento es muy habitual dentro del contexto del Patrimonio Cultural. Así, desde mediados del siglo pasado, el empleo de materiales poliméricos ha estado asociado al nacimiento y desarrollo de las nuevas tendencias artísticas [BLANK, 1990; COLOMBINI ET AL. 2008, VAN OOSTEN, ET AL., 2002; GARCÍA, 2007; GARCÍA, 2009; VAN OOSTEN, 2011], al igual que a la arquitectura y al diseño industrial [HUFNAGL, 1998; ENGELSMANN, ET AL., 2010; GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA ET AL., 2010]. En las figuras VI.1 a VI.5 se muestran algunos ejemplos de esta relación.

Asimismo, su introducción en el campo de la Conservación y Restauración del Patrimonio ha sido espectacular [HORIE 1994, HATCHFIELD 2002, ROTAECHE 2007], siendo utilizados en aplicaciones muy variadas. En estas labores el polímero entrará en contacto directo con materiales de características muy variadas como pueden ser metales, vidrios, cerámicas, cuero, madera, papel, fotografía, capas pictóricas y telas, entre otros. Por tanto, su selección estará condicionada por el tipo de tratamiento en el que van a ser usados y por la naturaleza material del objeto sobre el que van a ser aplicados. Estas peculiaridades deben ser consideradas dentro del contexto de las distintas especialidades asociadas al campo de la conservación y restauración (arqueología, etnografía, documento gráfico, escultura, fotografía, pintura y textil).



Fig. VI. 1. Jean DuBuffet, *Manoir d'Essor*, Louisiana Museum of Modern Art, Denmark (poliestireno expandido pintado con pintura vinílica) [Imagen tomada de <http://www.inspirationgreen.com/styrofoam-art.html>] [Acceso on line 22/02/2015]



Fig. VI. 2. Kenji Yanobe (1995). *Foot Soldier (Godzilla)* (espuma de poliuretano pintada) [Imagen tomada de <http://www.yanobe.com/artworks/footsoldier.html>] [Acceso on line 22/02/2015]



Fig. VI.3. Wil Fruytier. *Acrobaat* (tapiz elaborado en tejido de polipropileno) [Imagen tomada de <http://www.cultureelerfgoed.nl/dossiers/uit-de-kunstcollectie/objecten/wil-fruytier-acrobaat-1971-wandkleed-van-polypropeen>] [Acceso on line 22/02/2015]



Fig. VI.4. Pendientes de poliestireno (colección particular)



Fig. VI.5. a) Emma Davies. *Enitan* (polipropileno) [Imagen tomada de <http://craft-victoria.blogspot.com.es/2009/06/emma-davies-morphed.html>] [Acceso on line 22/02/2015];
b) Roger Dixon. *Sculpture* (PVC) [<http://www.artslant.com/global/artists/show/22324-roger-dixon>] [Acceso on line 22/02/2015]

En cuanto al uso de materiales poliméricos como componente de la propia obra, cabe decir que la investigación desarrollada en esta Tesis no tiene por objetivo su estudio.¹ No obstante, hay que señalar que muchos de los materiales poliméricos utilizados en conservación restauración que son investigados en este trabajo, tienen amplio uso en arte contemporáneo. Por tanto, los resultados aquí presentados pueden resultar de interés en ese campo.

El gran número de materiales poliméricos existentes y su continuo proceso de mejora, a lo que hay que añadir la síntesis de otros nuevos, son responsables de sus distintas posibilidades de aplicación. Por tanto, es necesario establecer unos criterios previos de selección de los mismos. Estos criterios, junto con la metodología aplicada en su identificación y los resultados obtenidos serán expuestos a lo largo de este Capítulo.

¹ A este respecto una de las líneas de investigación del Grupo de Investigación UCM-930420 (Técnicas de Documentación, Conservación y Restauración del Patrimonio), tienen relación directa con este tema [GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, 2010].

VI.2. CRITERIO DE SELECCIÓN Y MATERIALES ESTUDIADOS

En el mercado existe una gran variedad de productos con múltiples aplicaciones en el ámbito de la conservación y restauración del patrimonio cultural. Muchos polímeros sintéticos se utilizan en tratamientos de restauración como adhesivos, consolidantes, fijativos y recubrimientos; otros se emplean dentro del contexto de la manipulación, embalaje, exposición, almacenamiento y transporte de objetos patrimoniales.

Como es bien sabido, la clasificación de materiales poliméricos puede realizarse en función de su origen, proceso de síntesis, estructura, composición química, conformación, comportamiento termo-mecánico. Todos estos aspectos ya han sido revisados en los Capítulos III y IV de esta Tesis.² Asimismo, no hay que olvidar que hay ciertos polímeros especialmente importantes que tienen un origen natural, es decir, han sido sintetizados por seres vivos (biopolímeros); este es el caso de la celulosa (papel, madera, fibras textiles) y las proteínas (seda, lana, gelatina o cola animal), teniendo todos ellos gran importancia como materiales constitutivos de obras de arte y objetos culturales. También son de destacar, los polímeros de origen semi-sintético, que son el resultado de introducir modificaciones químicas en la estructura de los biopolímeros; algunos ejemplos destacables son los derivados de la celulosa: acetatos y nitratos de celulosa y los éteres celulósicos (metilcelulosa, etilcelulosa, propilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc).

En esta investigación solo se van a considerar polímeros de origen sintético y, en lo que respecta a sus usos, se han considerado dos categorías:

- a) Productos utilizados en procesos de conservación preventiva: se trata de materiales que están en contacto con los bienes culturales durante su transporte, depósito y exposición, cumpliendo diferentes funciones, tales como: protectores, soportes, aislantes estáticos y aislantes térmicos.
- b) Productos utilizados en tratamientos de conservación curativa: en este caso llegan a formar parte de la propia estructura del objeto tratado; este es el caso de los adhesivos, consolidantes y recubrimientos. Algunos de estos materiales tienen un uso temporal y otros permanente.

² En el Capítulo III se han descrito los diferentes procesos de obtención y procesado de los polímeros sintéticos y en el Capítulo IV sus propiedades más relevantes.

En lo que respecta a su criterio de selección se han considerado las necesidades planteadas por los conservadores-restauradores de distintas Instituciones, Museos y Empresas³ [GÓMEZ ET AL., 2011; SAN ANDRÉS ET AL., 2009]. Con esta finalidad se ha mantenido una serie de reuniones y establecido diferentes líneas de comunicación con profesionales de distintas especialidades (documento gráfico, textil, arqueología, escultura y pintura).⁴ También se han considerado las recomendaciones internacionales [PASINK, 2004]. De manera general, la problemática planteada se encuentra dentro de los siguientes contextos de trabajo: materiales de uso frecuente, de posible utilización o con información incompleta por parte del fabricante.

Los materiales seleccionados responden a diferente composición, sistemas de polimerización, morfología y procesado (láminas, espumas, materiales multicapa, soportes rígidos, compactos, celulares, corrugados). Por tanto sus propiedades físicas y químicas serán diferentes. El criterio seguido para describir e interpretar los resultados correspondientes a su caracterización (composición química y propiedades), se ha basado en establecer una ordenación de los mismos por familias de polímeros: poliolefinas, poliésteres, policarbonatos, poliacrílicos, polivinílicos y poli(estireno)⁵. Obviamente, esta clasificación ha podido realizarse una vez identificada químicamente la naturaleza de los polímeros constitutivos de los materiales investigados.

En las Tablas VI.1 a VI.6 se recogen todos los materiales estudiados, algunos de los cuales se encuentran en fase de estudio, y una breve descripción técnica de los mismos. En los siguientes apartados se desarrollan en detalle los usos, propiedades y composición de muchos de ellos y en el Anexo de esta Tesis se muestran las fichas en las que se recogen de forma resumida sus características.

³ Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE), Archivo Cartográfico del Centro Geográfico del Ejército, Museo del Prado, Museo Arqueológico Nacional, Facultad de Bellas Artes de la UCM, Empresa Solucionarte y Empresa Stem-Museos.

⁴ A través de peticiones enviadas al Laboratorio de Materiales [LabMat] de la Facultad de Bellas Artes de la UCM (Laboratorio 397 de la Red de Laboratorios de la Comunidad de Madrid) y de la Jornada de presentación del Proyecto de *Evaluación de Productos utilizados en Conservación y Restauración de Bienes Culturales* (POLYEVART) celebrada en el salón de Actos de la Secretaría de Estado de Cultura (28 de mayo de 2012).

⁵ Los resultados correspondientes al PS se describen dentro del apartado dedicado a los cartones pluma

Tabla VI. 1. Clasificación y Descripción de Materiales objeto de estudio

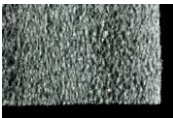
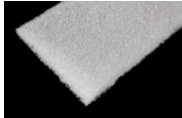



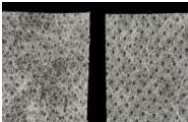

POLIOLEFINAS					
Nombre comercial	Polímero	Descripción	Usos en C+R	Fabricante Proveedor	Imagen
Cellaire®	Poli(etileno) baja densidad (LDPE) $\left[\text{—CH}_2 \text{ —CH}_2 \text{ —} \right]_n$	Material espumado célula cerrada. Lámina fina y flexible	Embalaje, aislante de humedad y vibraciones	Sealed Air	
Ethafoam®220	Poli(etileno) baja densidad (LDPE) $\left[\text{—CH}_2 \text{ —CH}_2 \text{ —} \right]_n$	Material espumado célula cerrada. Plancha flexible.	Elaboración soportes. Embalaje, aislante de humedad y vibraciones	Sealed Air	
Ethafoam®400	Poli(etileno) baja densidad (LDPE) $\left[\text{—CH}_2 \text{ —CH}_2 \text{ —} \right]_n$	Material espumado célula cerrada. Plancha semirrígida	Elaboración de soportes. Embalaje, aislante de humedad y vibraciones	Sealed Air	
Varillas de polietileno	Poli(etileno) baja densidad (LDPE) $\left[\text{—CH}_2 \text{ —CH}_2 \text{ —} \right]_n$	Material espumado célula cerrada. Varilla cilíndrica flexible	Soporte, relleno de protección y montaje de piezas para exposición	Productos de Conservación	
Plastazote®	Poli(etileno) baja densidad (LDPE) $\left[\text{—CH}_2 \text{ —CH}_2 \text{ —} \right]_n$	Material espumado. Plancha semirrígida	Elaboración soportes. Embalaje, aislante de humedad y vibraciones	Zotefoams	
Lampraseal®	Poli(etileno) baja densidad (LDPE) $\left[\text{—CH}_2 \text{ —CH}_2 \text{ —} \right]_n$	Material multicapa. Laminado de PE y material fibroso permeable de PP	Embalaje y protección	Productos de Conservación	
	Fibras de poli(propileno) (PP) $\left[\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$				
Coroplast®	Poli(propileno) (PP) + copolímero poli(etileno-propileno) (PE-PP) $\left[\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ $\left[\text{—CH}_2 \text{ —CH}_2 \text{ —} \right]_n$ Aditivo: talco	Plancha semirrígida compacta o celular, transparente e impermeable	Soportes y realización de cajas	Coroplast	

Tabla VI. 1 (continuación). Clasificación y Descripción de Materiales objeto de estudio

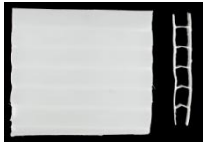
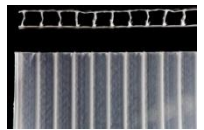



POLIOLEFINAS					
Nombre comercial	Polímero	Descripción	Usos en C+R	Fabricante Proveedor	Imagen
Polionda®	Poli(propileno) (PP) + copolímero poli(etileno)- propileno (PE-PP)	Plancha semirrígida celular. Blanca	Soportes y realización de cajas	Polionda	
Polipropileno Celular Blanco	Poli(propileno) (PP) $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Plancha semirrígida celular. Blanca	Soportes y realización de cajas	Resopal	
Polipropileno Celular Negro	Poli(propileno) (PP) $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Plancha semirrígida celular. Negra	Soportes y realización de cajas	Resopal	
Propore® autoadhesivo	Cara fibrosa: Poli(propileno) (PP) $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Material autoadhesivo	Material de barrera, embalaje	3M	
	Adhesivo: Poli(acrilato) $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \quad \diagdown \\ \quad \text{C} = \text{O} \\ \quad \diagup \\ \text{O} \\ \quad \\ \quad \text{R} \end{array} \right]_n$				
Propore®	Poli(propileno) (PP) $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Lámina de polipropileno troquelado	Material de barrera, embalaje	3M	

Tabla VI. 2. Clasificación y Descripción de Materiales objeto de estudio






POLIÉSTERES					
Nombre comercial	Polímero	Descripción	Usos en C+R	Fabricante Proveedor	Imagen
Melinex®	Poli(etilentereftalato) (PET) $\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	Lámina fina, impermeable flexible y transparente	Encapsulado de documentos	Du Pont	
Polyfelt®	Poli(etilentereftalato) (PET) $\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	Material fibroso, flexible y permeable	Embalaje, protección, absorbente en procesos de prensado	Productos de Conservación	
Reemay	Poli(etilentereftalato) (PET) $\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	Lámina fina de material fibroso tejido no tejido	Tratamientos de limpieza de documento grafico y textiles.	STEM Museos	
Funda para fotografía JCR	Poli(etilentereftalato) (PET) $\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	Material simple Lamina fina flexible y transparente	Funda para almacenar material fotográfico	JCR	
Funda para fotografía SECOL	Poli(etilentereftalato) (PET) $\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	Material compuesto. Lamina fina flexible y transparente	Funda para almacenar material fotográfico	SECOL	
	Poli(etileno) alta densidad(HDPE) $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$				

Tabla VI. 3. Clasificación y Descripción de Materiales objeto de estudio



POLICARBONATOS					
Nombre comercial	Polímero	Descripción	Usos en C+R	Fabricante Proveedor	Imagen
Lexan® policarbonato celular	<p>Cara interna: Poli(carbonato) (PC)</p> $\left[-O-C(=O)-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4- \right]_n$	Material rígido y corrugado	Soporte	Sabic Innovative Plastics	
	<p>Cara externa: Poli(metilmetacrilato) (PMMA)</p> $\left[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)- \right]_n$ <p>Aditivo: absorbente UV posiblemente 2-hidroxi-4-(n-octiloxi)- benzofenona</p> $C_6H_5-C(=O)-C_6H_3(OH)(OC_8H_{17})$				
Lexan® policarbonato compacto	<p>Poli(carbonato) (PC)</p> $\left[-O-C(=O)-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4- \right]_n$	Material rígido compacto	Soporte	Sabic Innovative Plastics	

Tabla VI. 4 Clasificación y Descripción de Materiales objeto de estudio

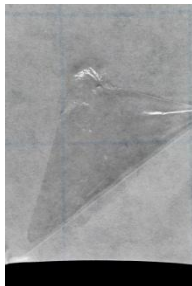


POLIACRILATOS/POLIMETACRILATOS					
Nombre comercial	Polímero	Descripción	Usos en C+R	Fabricante Proveedor	Imagen
Archibond® sin soporte	<p>Copolímero: Poli(metiltacrilato - etilmetacrilato) (PMA- PEMA) (Paraloid B72)</p> $\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Adhesivo de sellado por calor sobre un soporte flexible	Laminación y montaje de manuscritos, textos impresos, obra gráfica, abanicos y telas de encuadernación.	Archival AIDS	
Cinta Tyvek®	<p>Adhesivo: Poli(acrilato de butilo) sobre soporte de HDPE</p> $\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right]_n$ <p>Soporte: polietileno de alta densidad (HDPE)</p> $\left[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]_n$	Adhesivo sensible a la presión sobre lámina flexible	Enmarcado de obra gráfica, restauración de documento gráfico	Dupont	
Medio Lascaux	<p>Copolímero: acrilato-metacrilato-estireno</p> $\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	Dispersión acuosa de copolímero: acrilato-metacrilato-estireno	Consolidante	Lascaux	

Tabla VI. 4 (continuación) Clasificación y Descripción de Materiales objeto de estudio


POLIACRILATOS/POLIMETACRILATOS					
Nombre comercial	Polímero	Descripción	Usos en C+R	Fabricante Proveedor	Imagen
Filmoplast P®	<p>Papel siliconado con adhesivo de poli(acrilato)</p> $\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	Adhesivo sensible a la presión sobre lámina flexible	Tiras adhesivas para trabajos de inventario y para sujeción	Neschen	

Tabla VI. 5 Clasificación y Descripción de Materiales objeto de estudio



POLIVINILICOS					
Nombre comercial	Polímero	Descripción	Usos en C+R	Fabricante Proveedor	Imagen
BEVA® Film 371	<p>Adhesivo: Copolímero poli(etileno-vinil acetato) (EVA)</p> $\left[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>Aditivo: policiclohexanona</p>	Adhesivo de sellado por calor sobre una lámina fina y flexible (papel siliconado)	Entelado, adhesión de capa pictórica, unión de parches y bordes	Gustav Berger	
Marverseal®	<p>Cara mate: Copolímero poli(etileno-vinil acetato) (EVA)</p> $\left[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>Cara brillante: Poliamida</p> $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---N---} \end{array} \right]$	Material multicapa	Plástico de barrera. Aislamiento interior de cajas de embalaje, soportes y vitrinas	James Dowson Enterprises	

Tabla VI. 5 (continuación) Clasificación y Descripción de Materiales objeto de estudio


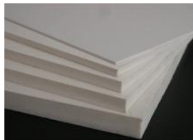





POLIVINILICOS					
Nombre comercial	Polímero	Descripción	Usos en C+R	Fabricante Proveedor	Imagen
Evacon	<p>Copolimero poli(etileno-vinil acetato) (EVA)</p> $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Dispersión	Adhesivo	Productos de Conservación	
FOREX®	<p>Poli(cloruro de vinilo) (PVC)</p> $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \right]_n$ <p style="text-align: center;">Cl</p>	Material compacto	Soporte de fotografía	Clorofila	
Espuma SIT	<p>Copolímero: poli(etileno-vinil acetato)</p> $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>Adhesivo de unión entre capas: no identificado</p>	Material espumado compuesto. Espumas de célula cerrada adherida en capas	Soporte, embalaje y transporte	Espuma utilizada por la empresa de transporte SIT	

Tabla VI. 6 Clasificación y Descripción de Materiales objeto de estudio

POLIESTIRENO					
Nombre comercial	Polímero	Descripción	Usos en C+R	Fabricante Proveedor	Imagen
Cartón pluma neutro (Fomecor®)	<p>Núcleo espumado: Poli(estireno) (PS)</p> $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$ <p>Cartón: Celulosa pura + carbonato cálcico</p>	Material compuesto multicapa	Soporte, aislante	3A Composites (Productos de Conservación)	
Cartón pluma	<p>Núcleo espumado: Poli(estireno)</p> $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$ <p>Cartón: pasta mecánica</p>	Material compuesto multicapa	Soporte, aislante	La Riva	
Gatorfoam®	<p>Núcleo espumado: Poli(estireno)</p> $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$ <p>Cartón: celulosa con recubrimiento de poli (acetato de vinilo)</p> $\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---} \quad \text{CH---} \\ \quad \quad \\ \text{O} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Material compuesto multicapa	Soporte, aislante	3A Composites	
Cartón pluma STANDARD	<p>Núcleo espumado de poliuretano</p> $\text{---NH---C(=O)---O---}$ <p>Cartón: Celulosa</p>	Material compuesto multicapa	Soporte, aislante	-	

VI.3. IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apartado se describen los materiales investigados y los resultados de los análisis realizados para determinar su composición, morfología y además las propiedades físico-químicas más importantes. Este estudio previo, necesario para establecer su naturaleza y características, resulta imprescindible para la interpretación posterior de su comportamiento al ser sometidos a un proceso de envejecimiento artificial acelerado.

En todos los casos, primero se exponen brevemente sus aplicaciones y algunos ejemplos de usos, junto a una detallada descripción de su morfología a través de su observación por microscopio estereoscópico (ME), microscopio óptico (MO) y microscopía electrónica de barrido en modo de electrones secundarios (SEM/SE).

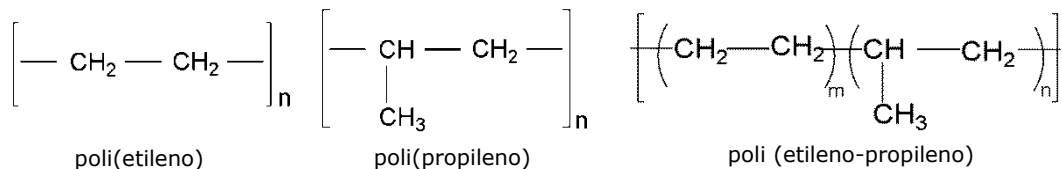
A continuación se muestran los resultados de los análisis efectuados mediante Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier, en modo Reflexión Total Atenuada (FTIR-ATR) [CHÉRCOLES ET AL. 2009] y por Pirolisis acoplada a Cromatografía de Gases-Espectroscopia de Masas (Py-CG-MS). El conjunto de los resultados obtenidos con ambas técnicas ha permitido determinar la composición química de todos los materiales estudiados.

Estos estudios se complementan con análisis térmicos [termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)] [SAN ANDRÉS ET AL., 2013] y con los ensayos mecánicos de tracción.

Como ya se ha indicado, estos resultados junto a su interpretación y discusión se describen siguiendo la clasificación establecida por familias de polímeros (Véase Tablas VI.1 a VI.6).

VI.3.1. POLIOLEFINAS

Las poliolefinas de mayor interés en Conservación y Restauración del Patrimonio son las que derivan de alquenos de bajo peso molecular, principalmente eteno y propeno; bien sean homopolímeros [poli(etileno), poli(propileno)] o copolímeros [poli(etileno-propileno)].



El polietileno (PE) es la poliolefina más simple; se forma a partir de monómeros de eteno, mediante un proceso de polimerización por adición, y las variedades comerciales difieren en su grado de polimerización y densidad.

El grado de polimerización está relacionado con la masa molecular y, a su vez, es una medida de la longitud de la molécula. Las cualidades mecánicas del polímero (resistencia y rigidez) tienden a mejorar según aumenta este parámetro, además de verse afectadas otras propiedades interesantes en el procesado, como la resistencia a fluir en la maquinaria de transformación y el reblandecimiento térmico. Asimismo, a mayor grado de polimerización mayor es la densidad, aunque esta última característica también tiene relación con la presencia de ramificaciones. Por ejemplo, el polietileno de alta densidad (HDPE) tiene una estructura lineal, mientras que el de baja densidad (LDPE), presenta ramificaciones a lo largo de la cadena principal.

En el proceso de polimerización por adición en masa del polietileno de alta densidad (HDPE) se emplean catalizadores tipo Ziegler-Natta, cuya presencia permite que el proceso de polimerización del etileno se pueda llevar a cabo a bajas presiones. En estas condiciones se forman escasas ramificaciones a lo largo de la cadena principal, lo que facilita una mayor aproximación entre las cadenas de polímero y, en consecuencia, el producto obtenido es más denso. Así pues, el HDPE es un polímero más fuerte y duro, con mejores propiedades mecánicas, mientras que el LDPE es un polímero más flexible. Estas diferencias se ven reflejadas en el procesado de objetos de polietilenos de alta y baja densidad que, aunque técnicamente es similar, la diferencia principal se manifiesta en el espesor del objeto obtenido. Con el polietileno de alta densidad se fabrican objetos más gruesos y menos flexibles, tales como envases de alimentos y detergentes y tuberías, mientras que con el polietileno de baja densidad se obtienen materiales más flexibles como bolsas, films, platos, vasos y cubiertos de plástico.

El polipropileno (PP) presenta características semejantes a las del polietileno. Se obtiene por un mecanismo de polimerización por adición del propileno (propeno).

Se pueden conseguir distintas variedades bajo condiciones de estereoespecificidad controladas (isotáctico, atáctico y sindiotáctico), pero solamente la forma de PP isotáctico (Véase Fig. IV.20) tiene una producción elevada [VAN OOSTEN, 2008]. Desde 1960 el PP isotáctico se obtiene por polimerización con catalizadores Ziegler-Natta⁶.

Según se recoge en la Tabla VI.1, dentro de los materiales estudiados pertenecientes a la familia de las poliolefinas, podemos encontrar tres tipos de polímeros: polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polipropileno (PP); además, también resultan de interés los copolímeros poli(etileno-propileno). Todos ellos son polímeros termoplásticos de alto peso molecular, cuyas cadenas están asociadas por medio de fuerzas de dispersión. Estas fuerzas de enlace secundarias se generan como resultado de la formación de dipolos inducidos en moléculas de baja polaridad como son las poliolefinas. Estos dipolos producen atracciones electrostáticas débiles pero que en cadenas poliméricas largas se multiplican, haciendo que las poliolefinas sean polímeros resistentes.

Respecto a su procesado, los productos de interés en Conservación y Restauración del Patrimonio pueden ser materiales espumados de célula cerrada, materiales laminados, de estructura fibrosa, y planchas rígidas de estructura celular o corrugada. En cuanto a sus usos, se emplean preferentemente como materiales de protección en embalajes, almacenamiento y manipulación de piezas. En las figuras VI. 6 a VI.14. se muestran las imágenes de los materiales investigados y en las figuras VI.15 y VI.16 algunos ejemplos de uso.

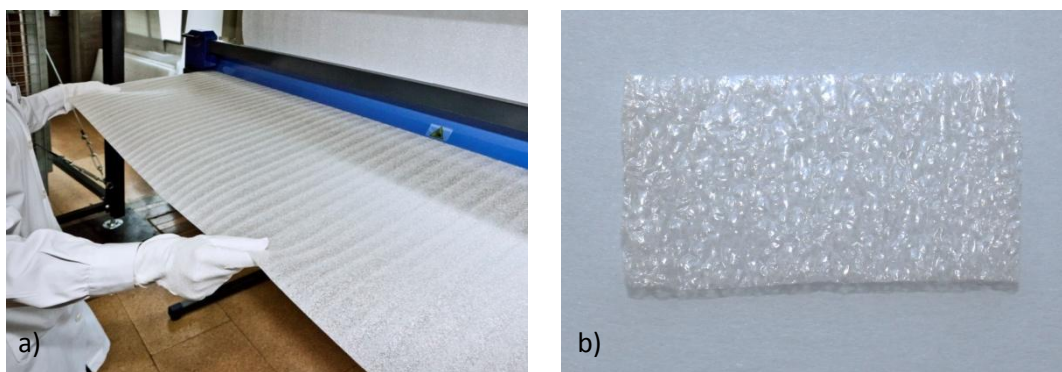


Fig. VI.6. a) Rollo de Cellaire® (LDPE espumado) [Imagen cedida por el IPCE]; b) Muestra de Cellaire®

⁶ Los catalizadores de Ziegler-Natta son complejos metalicos con propiedades catalíticas que permiten la polimerización estereoespecífica de alquenos (Véase apartado III.2.3).

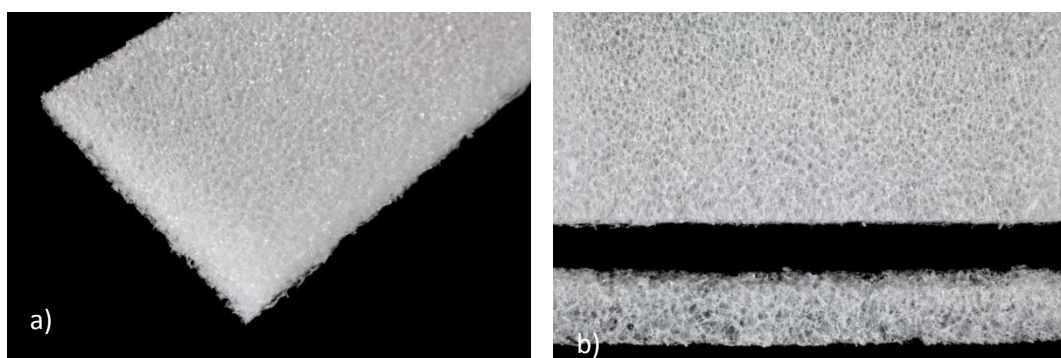
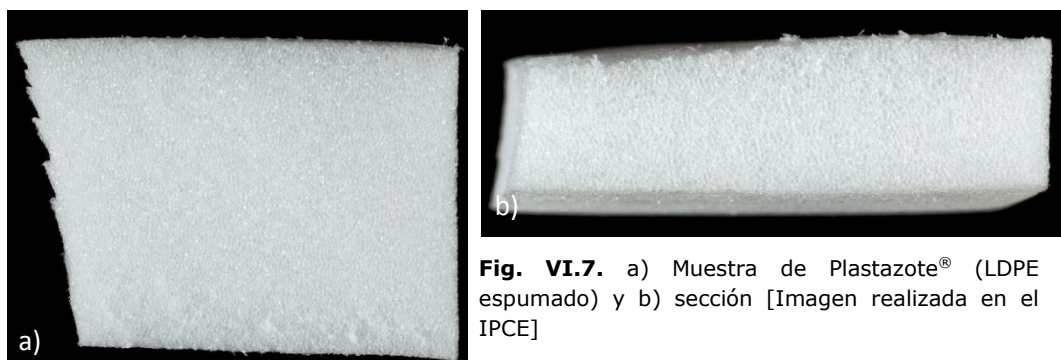


Fig. VI.8. a) Muestra de Ethafoam® 220 (LDPE espumado); b) detalle y sección [Imagen realizada en el IPCE]

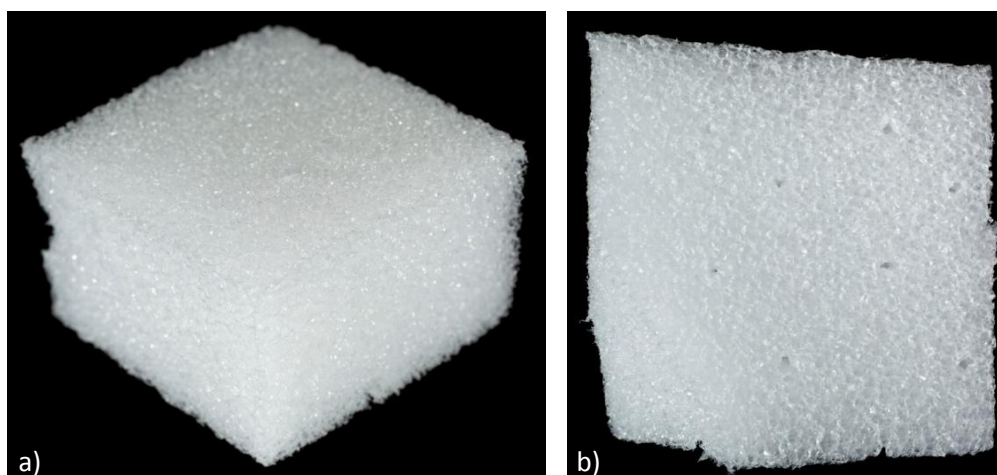


Fig. VI.9. a) Muestra de Ethafoam® 400 (LDPE espumado); b) detalle y sección [Imagen realizada en el IPCE]

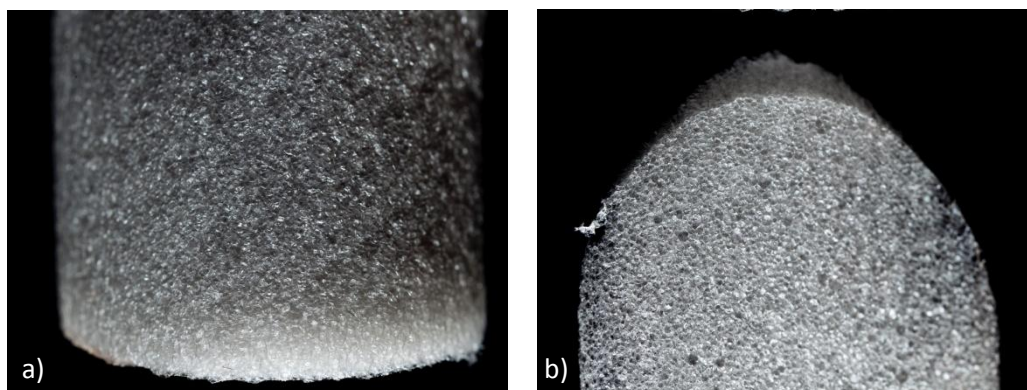


Fig. VI.10. Muestras de varilla de poli(etileno) (LDPE espumado: a) observación longitudinal; b) observación transversal [Imagen realizada en el IPCE]

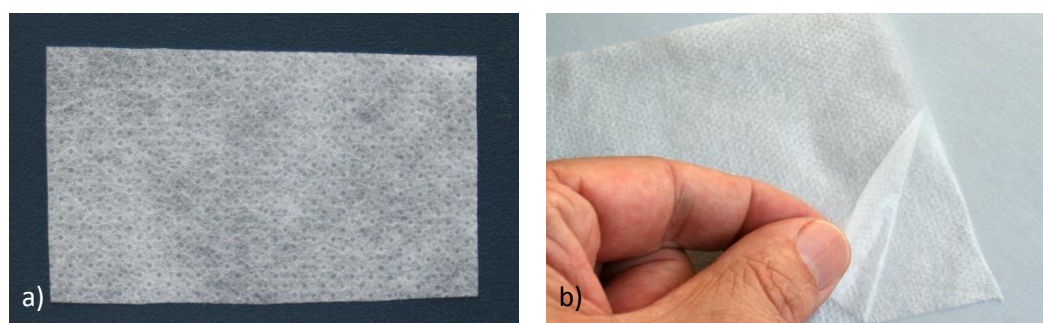


Fig. VI.11. a) Muestra de Lampraseal®. b) Material multicapa: lámina de LDPE y material fibroso de PP

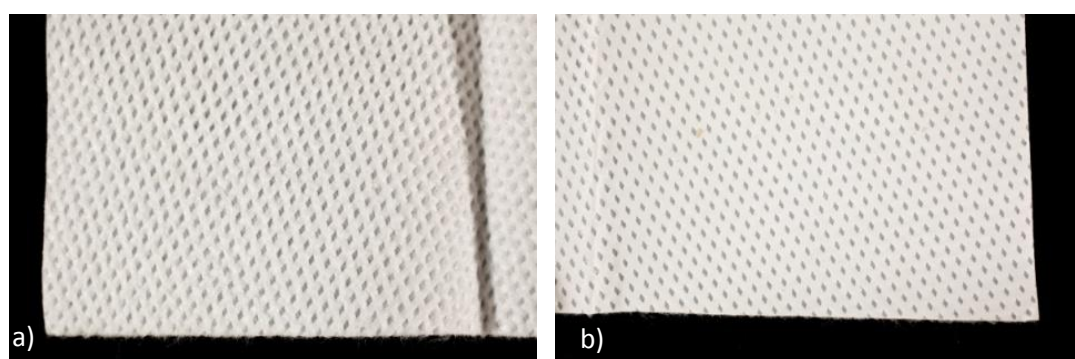


Fig. VI.12. Muestra de Propore® 3M (fibras de PP): a) anverso; b) reverso [Imagen realizada en el IPCE]

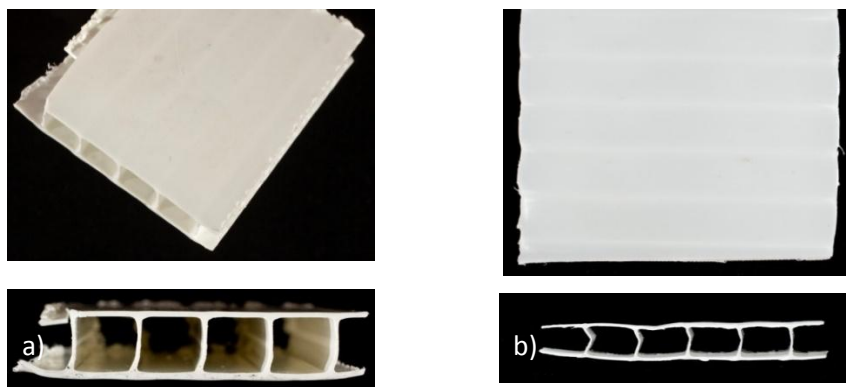


Fig. VI.13. a) Muestra de Coroplast® y sección. Plancha semirrígida corrugada de PP mezclado con copolímero (PE-PP) y con carga de talco; b) Muestra de Polionda y sección. Plancha semirrígida corrugada de PP mezclado con copolímero (PE-PP) [Imagen realizada en el IPCE]

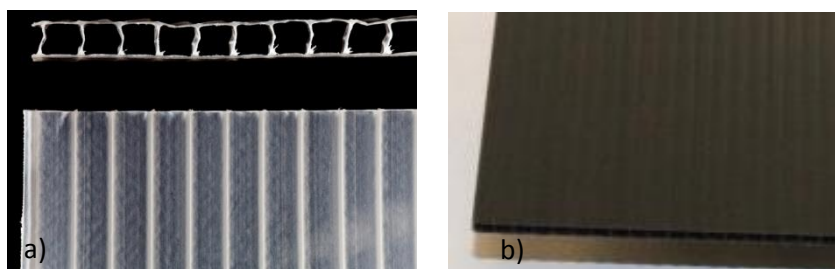


Fig. VI.14. Polipropileno celular blanco (a) y negro (b). Plancha semirrígida corrugada de PP [Imagen realizada en el IPCE]



Fig. VI.15. Imagen en la que se muestra un área de almacén con piezas protegidas con Lampraseal®, material multicapa (lámina de LDPE y material fibroso de PP) y mesa forrada con Cellaire® (lamina de LDPE celular). [Imagen cedida por el IPCE]



Fig. VI.16. Caja de transporte de madera con el interior de Ethafoam®400 (LDPE espumado) y piezas protegidas con Lampraseal® material multicapa (lámina de LDPE y material fibroso de PP). [Imagen cedida por el IPCE]

Análisis morfológico

En las figuras VI. 17 a VI. 21 se aprecia la morfología de las muestras de Cellaire®, varillas de polietileno, Plastazote®, Ethafoam® 220 y Ethafoam® 400. Se constata que todos son materiales espumados de célula cerrada, si bien su tamaño es diferente. Las varillas de poli(etileno) únicamente se han estudiado por ME; su morfología corresponde a células cerradas de pequeño tamaño y bastante homogéneas (0,3 - 0,5mm). Las restantes muestras también se han examinado por SEM (SE) pudiéndose confirmar con más precisión sus características morfológicas (Figs. VI.21-VI.26).

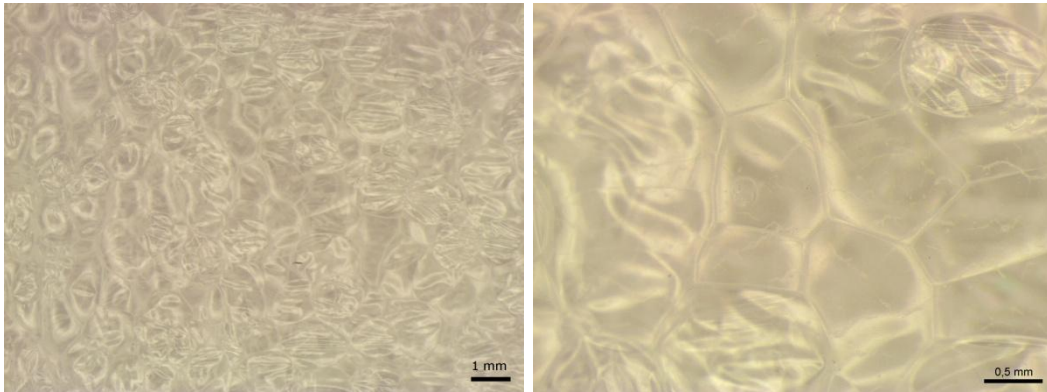


Fig. VI. 17. Cellaire® (LDPE espumado). Lámina espumada de célula cerrada. Observación por ME

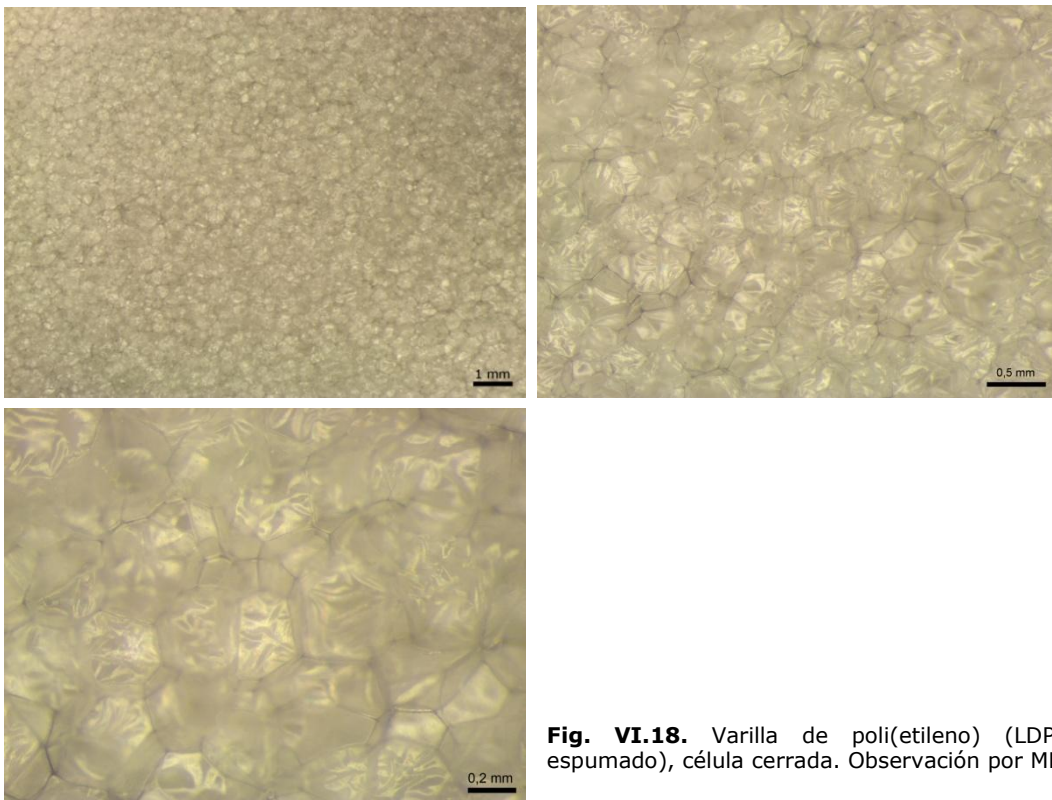


Fig. VI.18. Varilla de poli(etileno) (LDPE espumado), célula cerrada. Observación por ME

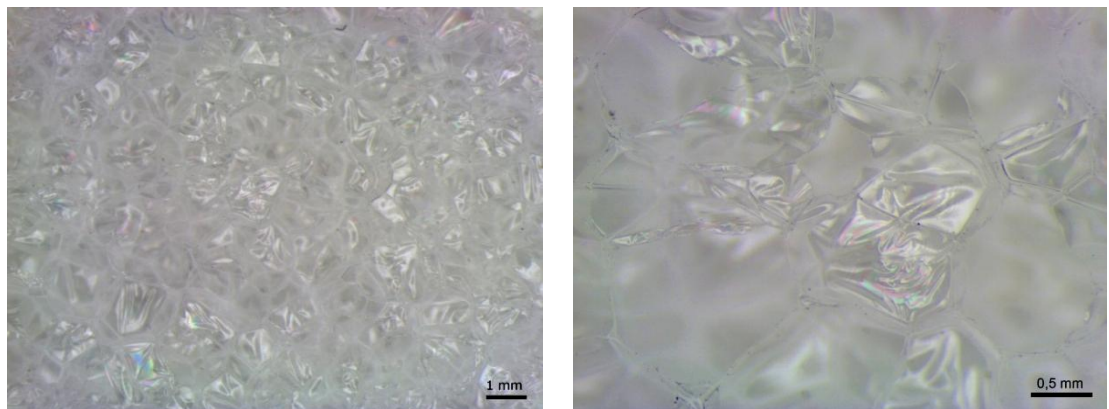
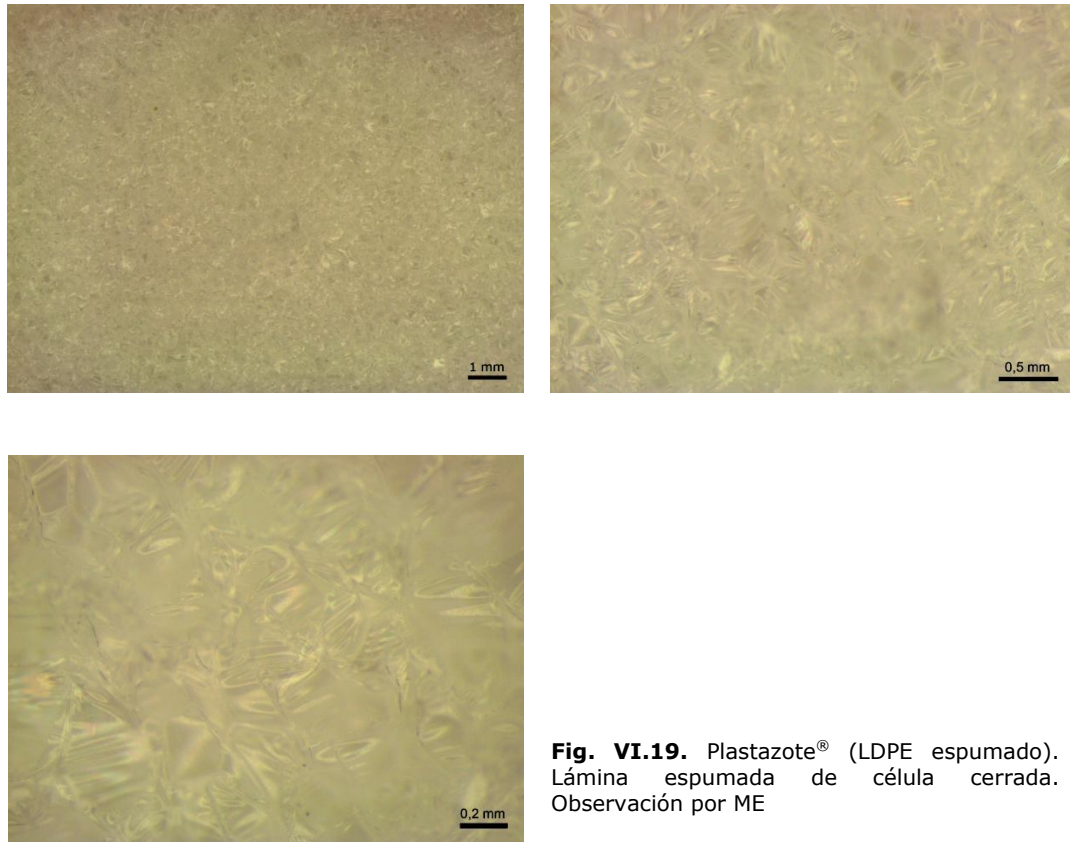


Fig. VI.20. Ethafoam® 220 (LDPE espumado). Lámina espumada de célula cerrada. Observación por ME

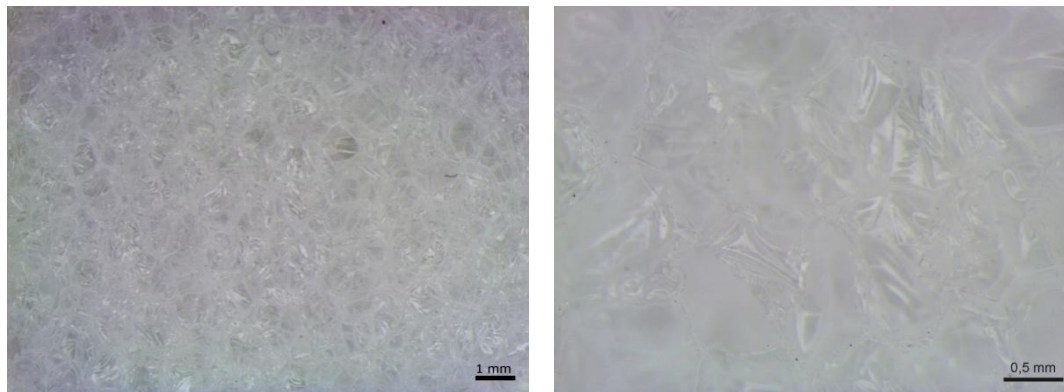


Fig. VI.21. Ethafoam® 400 (LDPE espumado). Lámina espumada de célula cerrada. Observación por ME

La figura VI.22 corresponde a la observación de Cellaire® por SEM(SE). Se aprecian células cerradas perfectamente formadas y con una anchura máxima aproximada de 1mm. La figura VI. 23 corresponde a un pequeño fragmento de Plastazote®, en el que se observan sus células totalmente aisladas unas de otras (células cerradas).⁷ Su tamaño es irregular y su anchura máxima está entre 0,2 y 0,5mm.

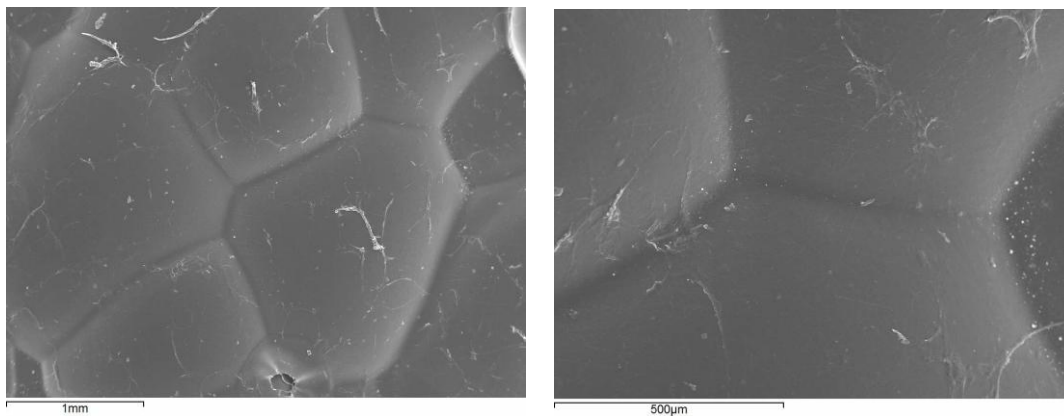


Fig. VI.22. Muestra de Cellaire® (LDPE) observada por SEM (SE). Lámina espumada de célula cerrada

⁷ La imagen recogida en esta figura corresponde a una muestra que ha tenido que ser cortada previamente. Por esta razón falta la parte superior de las células.

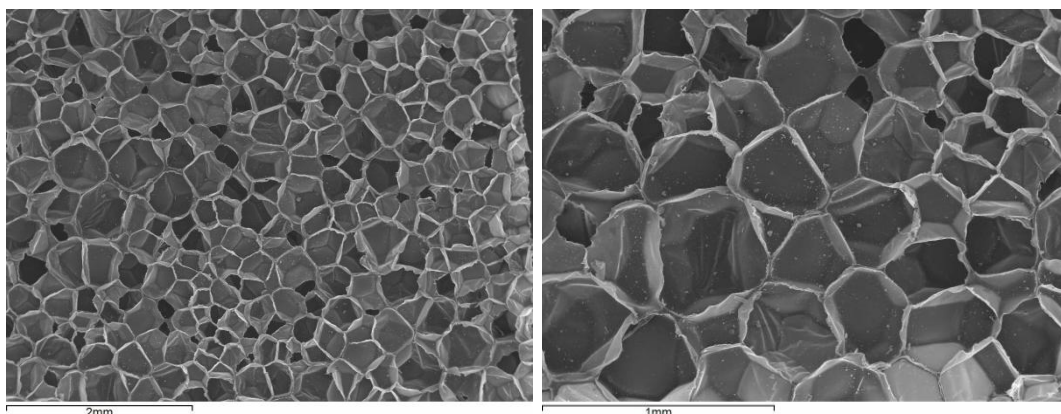


Fig. VI.23. Muestra de Plastazote® (LDPE) observada por SEM (SE)

Dentro de los materiales estudiados se encuentran dos espumas de la misma marca comercial pero que difieren en su densidad. Se trata del Ethafoam 220 ($35,2\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)⁸ y el Ethafoam 400 ($64,1\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)⁹. En las imágenes obtenidas por SEM (SE) se aprecia que en ambas variedades el tamaño de sus células es similar (alrededor de 1mm) (Fig. VI.24 y VI.25); sin embargo una observación en detalle de las mismas (Fig. VI.26) permite detectar que la zona de separación entre las células es ligeramente inferior en el caso del Ethafoam 220 que en el Ethafoam 400, de lo que se puede deducir que en el primero se ha empleado más flujo de gas y, en consecuencia, el material es menos denso.

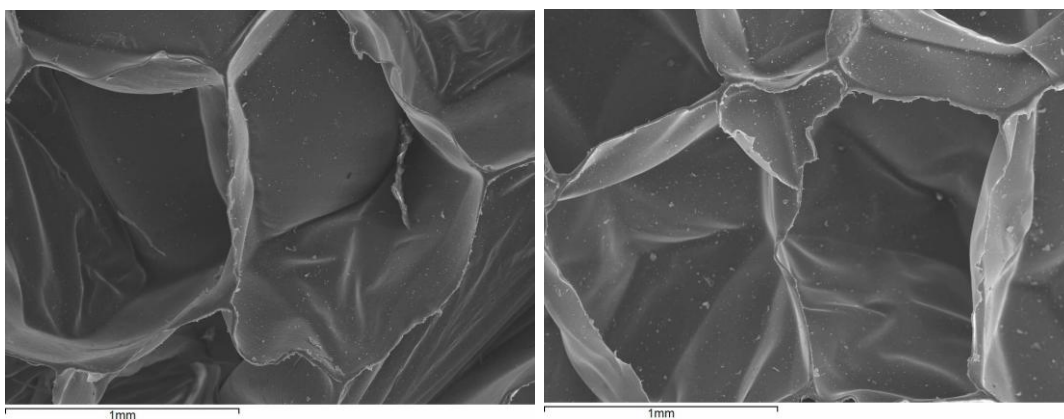


Fig. VI.24. Muestra de Ethafoam® 220 (LDPE) observada por SEM (SE)

⁸ <http://www.qualityfoam.com/docs/ethafoam-220.pdf> [Accesoon line 29/06/2015]

⁹ <http://www.qualityfoam.com/docs/ethafoam-400.pdf> [Acceso on line 29/06/2015]

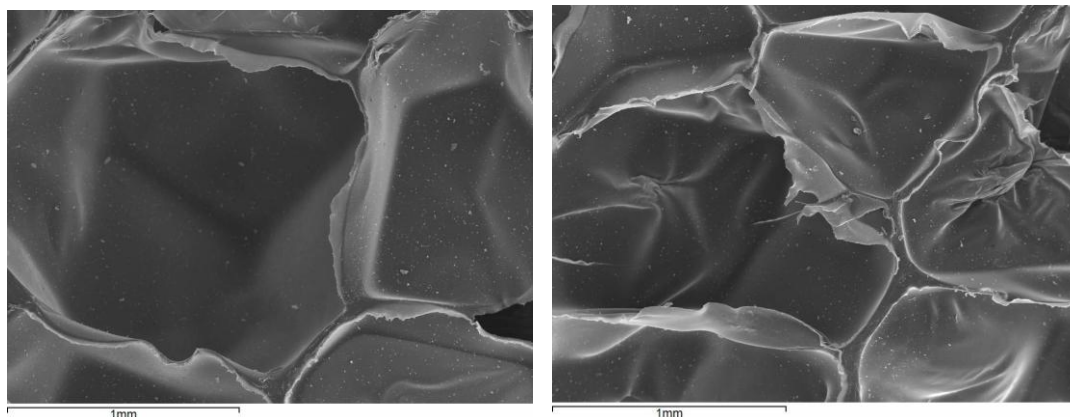


Fig. VI.25. Muestra de Ethafoam® 400 (LDPE) observada por SEM (SE)

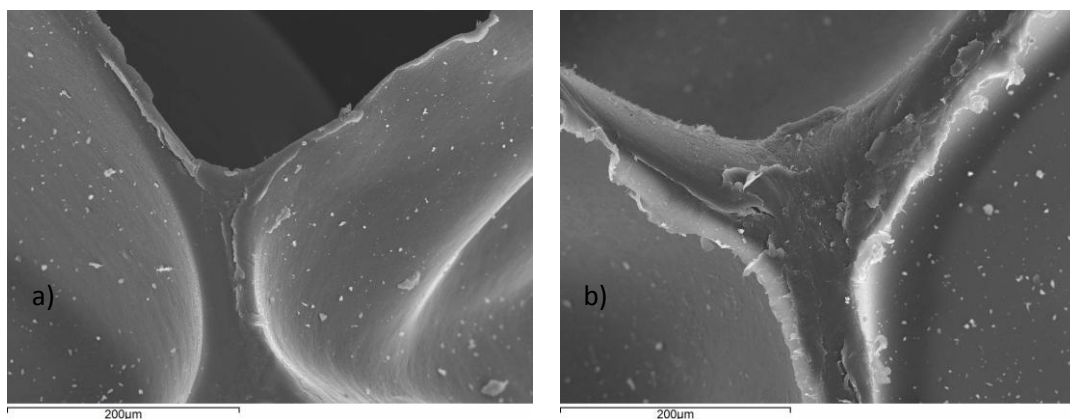


Fig. VI.26. Imágenes SEM (SE): a) Ethafoam® 220; b) Ethafoam® 400

La presencia de células cerradas es responsable de las singulares características de estos materiales, que los hacen especialmente interesantes como protectores frente al impacto y las vibraciones, aislantes térmicos y de humedad. Todo ello unido a una baja densidad del material, lo que proporciona productos más ligeros. El interés de los materiales espumados de LPDE en el ámbito de la Conservación-Restauración está relacionado con estas propiedades. Su principal uso es como protector de objetos para su embalaje y transporte (movimientos externos), actuación como superficies de apoyo de piezas pesadas y/o delicadas durante su almacenamiento a largo plazo y soportes de inmovilización durante tratamientos de restauración. También resultan muy útiles en la elaboración de soportes de objetos tridimensionales, bien sea para su exposición o almacenamiento. En las imágenes

recogidas en las figuras VI.27 a VI. 32 se muestran ejemplos de algunos de estos usos.



Fig. VI.27. Cajeados Plastazote® (LDPE espumado) para realización de embalaje. [Imagen cedida por el IPCE]



Fig. VI.28. Relieve de madera policromada embalado con Plastazote® (LDPE espumado). [Imagen cedida por el IPCE]



Fig. VI.29. Tabla apoyada sobre Ethafoam® 400 (LDPE espumado). [Imagen cedida por el IPCE]



Fig. VI.30. Soportes volumétricos realizados con Ethafoam®400 (LDPE espumado): a) soporte volumétrico para maniquí [Imagen cedida por María López Rey]; b) Soporte volumétrico para pieza de cerámica [Imagen cedida por el IPCE]



Fig. VI.31. Piezas tridimensionales protegidas con Ethafoam®220 (LDPE espumado) [Imagen cedida por el IPCE]



Fig. VI.32. Esculturas policromadas apoyadas en Ethafoam®400 (LDPE espumado).
[Imágenes cedidas por el IPCE]

En el caso de los materiales constituidos por poli(propileno) se aprecian diferencias significativas en relación a su procesado, pudiendo ser films, fibras, tejidos no tejidos, y planchas celulares (soportes corrugados). Las fibras de PP son poco sensibles a la suciedad y ésta se puede eliminar fácilmente de su superficie; además su resistencia a la tensión es independiente de que la fibra esté seca o mojada [VAN OOSTEN, 2008]. Son muy resistentes a los ácidos, álcalis y a la mayoría de disolventes orgánicos, a lo que hay que añadir su escasa sensibilidad al ataque de microorganismos. Todas estas características hacen que, desde 1980, su producción haya aumentado y se utilicen en la obtención de tejidos de usos muy variados,¹⁰ entre los que destaca su empleo en la protección de objetos delicados y de interés cultural.

Los análisis morfológicos de algunos de los materiales de PP estudiados evidencian la presencia de fibras. Se trata de materiales multicapa, dónde una de las capas es de tejido no tejido (fieltro) y la otra es un film (membrana); ambas están

¹⁰ Los tejidos de PP tienen interés como geotextiles y se emplean en la separación y drenaje de suelos; también se emplean en la fabricación de embalajes industriales y tejidos térmicos.

unidas mediante un proceso de laminado (Fig. VI.33). La primera sería la cara externa y la segunda la interna.

A esta categoría pertenecen el Propore® y el Lampraseal®, también conocido como papel tissue de embalaje. En el caso del Propore®, ambas capas son de PP, mientras que en el Lampraseal® la membrana es de LDPE, tal y como se ha constatado a partir de los análisis realizados y cuyos resultados se exponen más adelante.¹¹

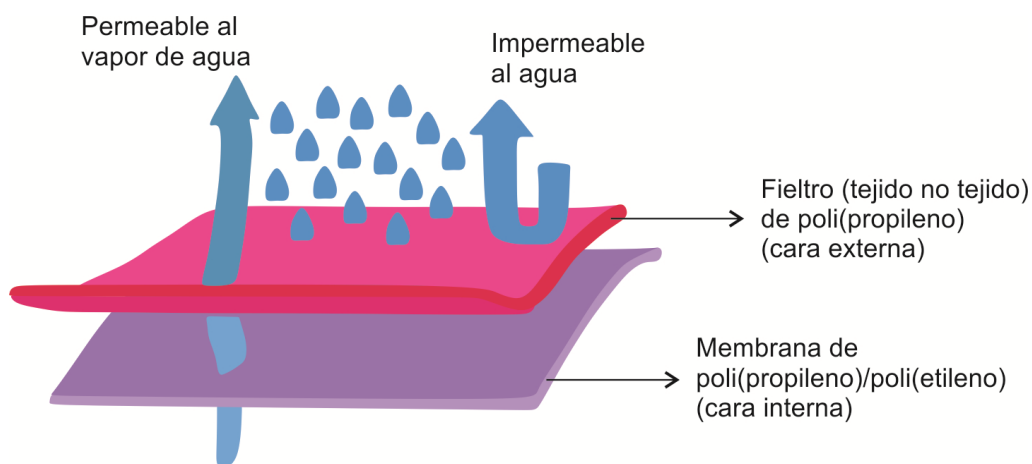


Fig. VI.33. Diagrama esquemático de la estructura bicapa del Propore® (PP/PP) y del Lampraseal® (PP/LDPE).

Las fibras de PP de la cara externa (tejido no tejido) de ambos materiales han sido estudiadas mediante microscopía óptica (MO). En las imágenes de la figura VI.34 se puede apreciar que presentan una acusada birrefringencia, de lo que se puede deducir que las cadenas poliméricas del PP presentan una estructura con un grado de cristalinidad elevado.

¹¹ Respecto al Lampraseal®, la información existente sobre el mismo, lo describe como un papel tisú laminado con poli(etileno) (<http://www.productosdeconservacion.com/nueva/es/embalajes/1618-lampraseal.html>) [Acceso on line 30/03/2015]

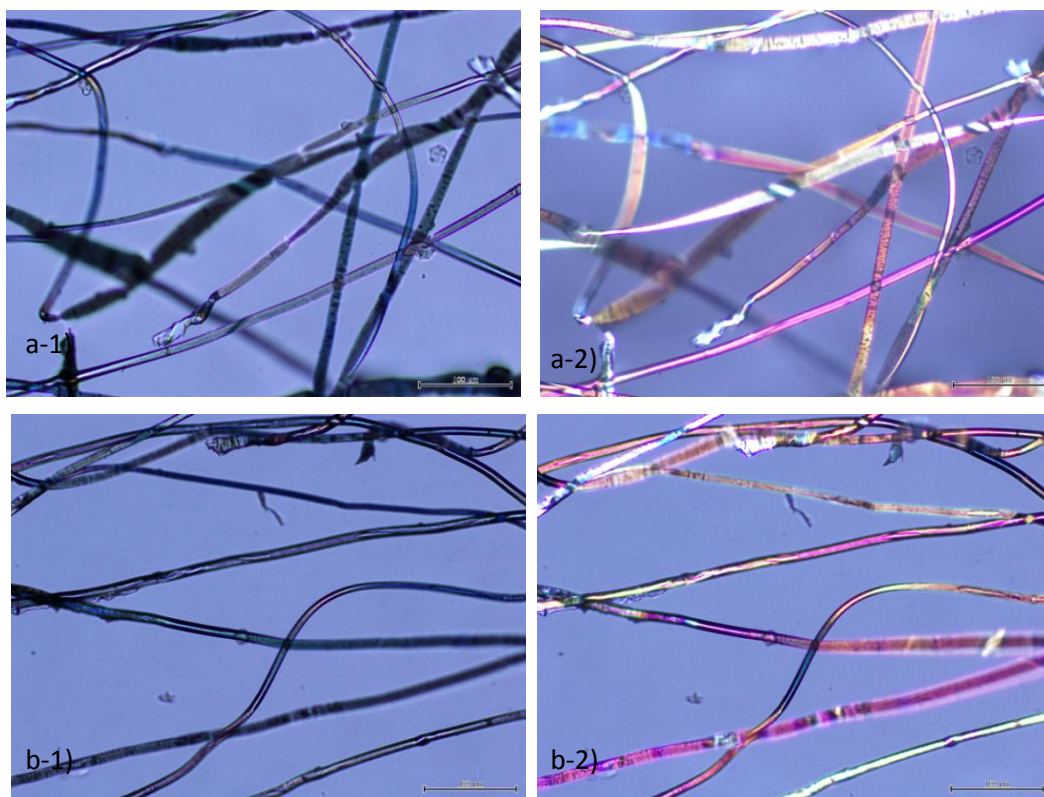


Fig. VI.34. Muestras de Lampraeal® (cara externa - tejido no tejido de PP) (a) y Propore® (PP) (b). Observación mediante MO: a-1) y b-1) observación con luz normal; a-2) y b-2) observación con nícoles cruzados

En las imágenes obtenidas por ME y SEM(SE) se aprecian las diferencias morfológicas existentes entre ambas láminas. Tanto en el Propore® como en el Lampraeal® se observan las fibras procesadas como tejido no tejido (cara externa) y las marcas de las áreas de unión entre éstas (Figs.VI.35 - VI.38). Una observación detallada permite constatar que la unión entre las capas se ha llevado a cabo mediante un proceso de laminado, puesto que se evidencia la superficie de la huella de la zona troquelada, que ha experimentado un proceso de fusión parcial.

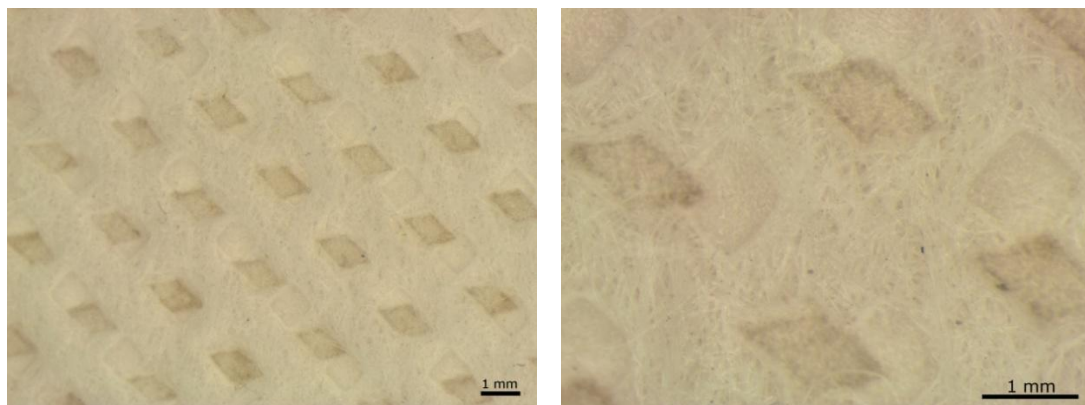


Fig. VI.35. Muestra de Propore® (cara externa). Observación por ME

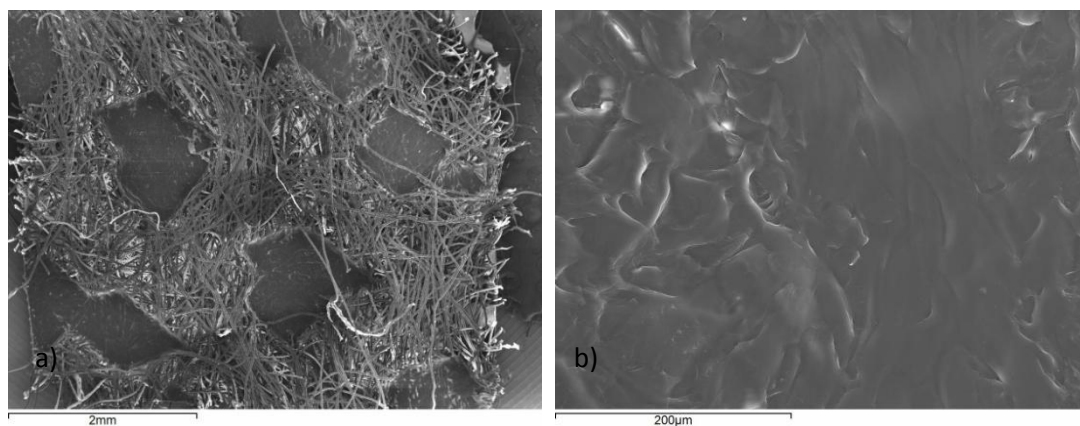


Fig. VI.36. Muestra de Propore® (cara externa). Observación por SEM(SE): a) fibras no tejidas de PP y zonas de unión entre capas; b) detalle de zona de unión

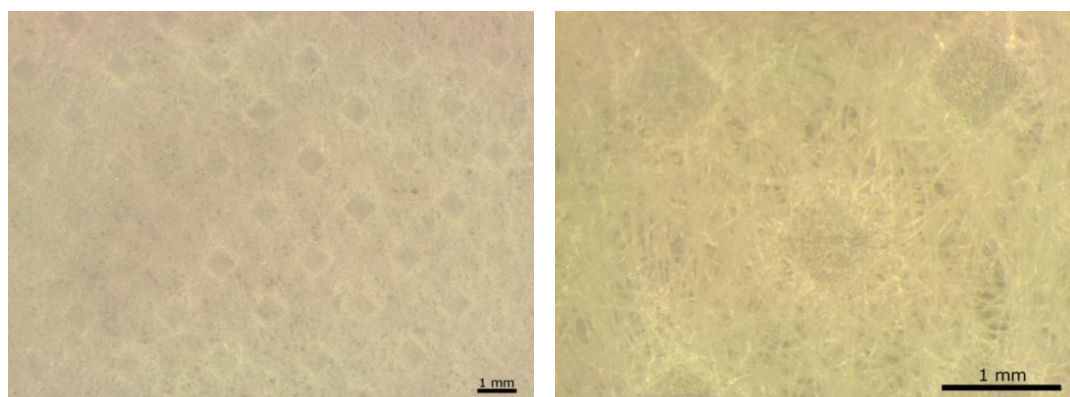


Fig. VI.37. Muestra de Lampraseal® (cara externa). Observación por ME

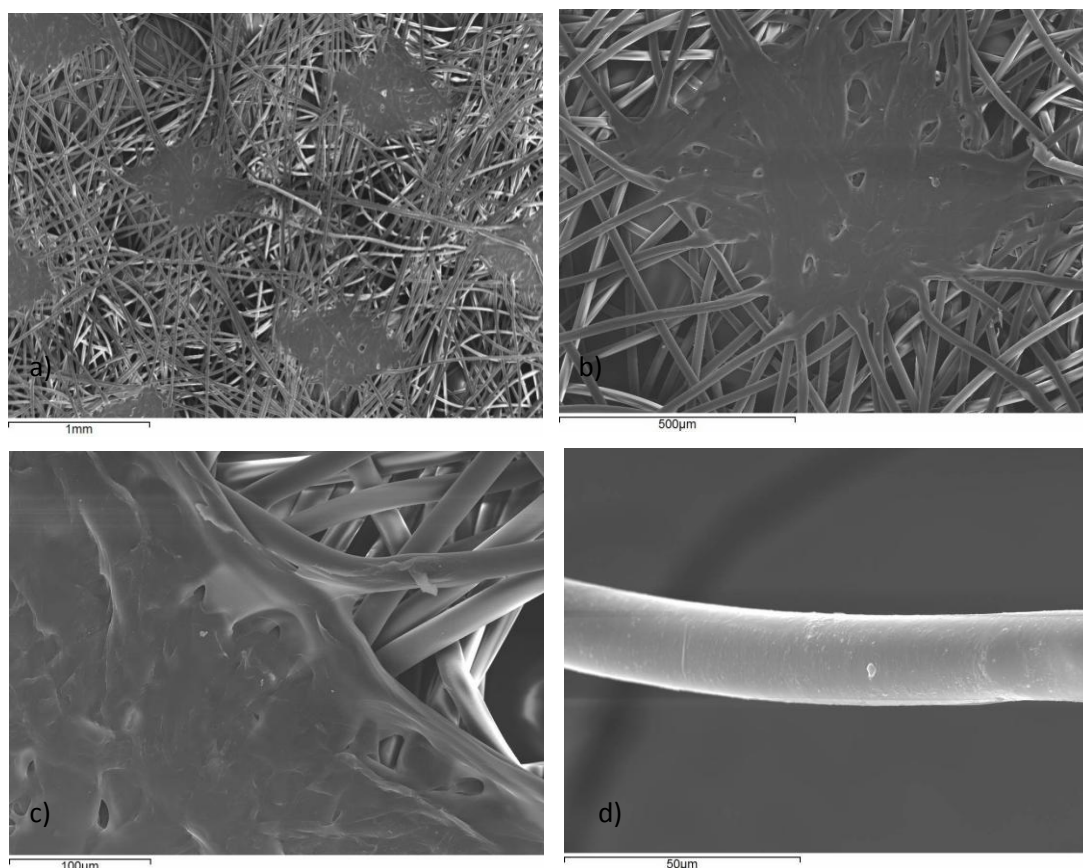


Fig. VI.38. Muestra de Lampraseal® (cara externa). Observación por SEM(SE): a) fibras no tejidas de PP y zonas de unión entre capas; b), c) detalles de la zona de unión y de fibras ; e) detalle de fibra de PP

Asimismo, en las imágenes de las figuras VI.39 y VI.40 se observa que en ambos materiales la cara interna presenta un aspecto de lámina, es mucho más lisa que la cara externa y solo se detectan algunas fibras que podrían pertenecer a la cara externa. Igualmente se aprecian las huellas de troquelado del proceso de laminación de ambas capas, si bien estas huellas están mucho más definidas en el Propore®.

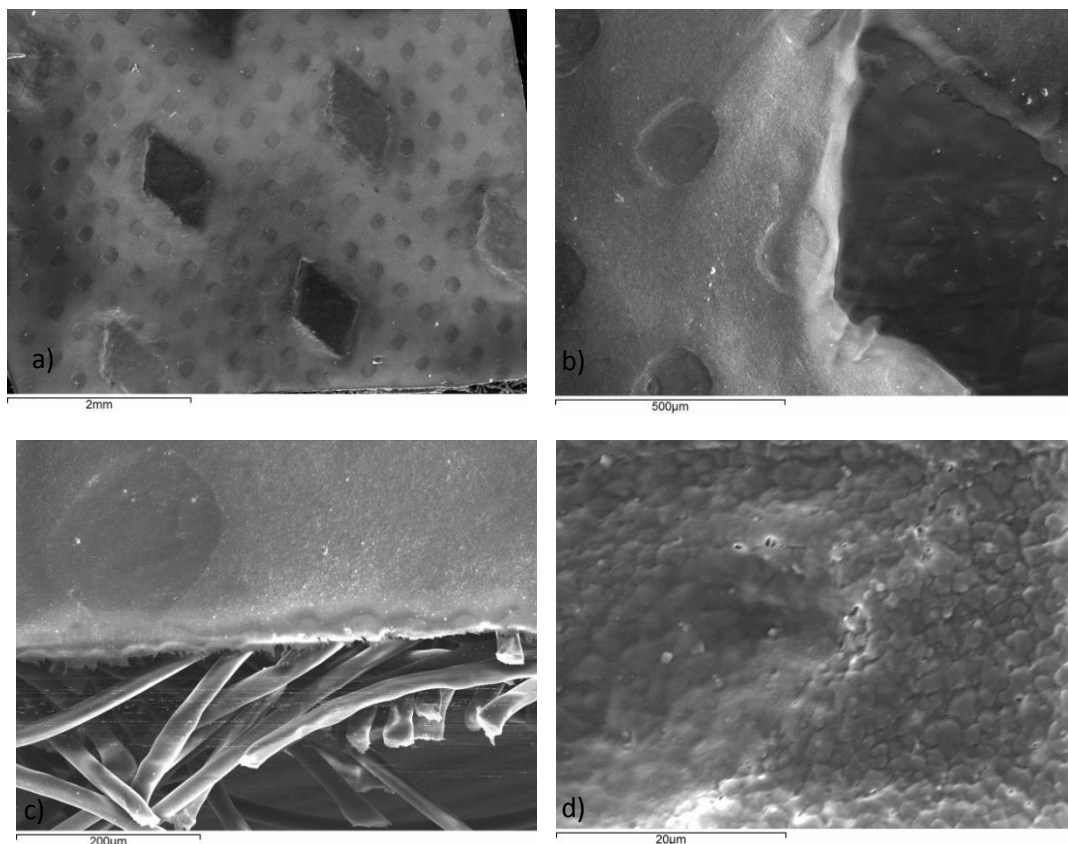


Fig. VI.39. Muestra de Propore® (cara interna). Observación por SEM (SE): capa de membrana de PP. a) y b) zonas romboédricas procedente de las marcas de troquel del laminado; c) fibrillas de PP; d) detalle de la zona troquelada

Las fibras no tejidas proporcionan una gran resistencia a la tracción y un elevado módulo de elasticidad, es decir, al aplicar grandes tensiones las deformaciones producidas son mínimas y, además, el tejido resultante es resistente a la perforación. Otra peculiaridad de este tipo de materiales fibrosos es que la existencia de fibras entrelazadas proporciona un material microporoso. A través de estos microporos las moléculas de vapor de agua pueden pasar mediante un proceso de difusión, pero a su vez sus pequeñas dimensiones impiden que las gotas de agua lleguen a penetrar en el interior. De esta manera se evita el riesgo de aparición de condensaciones y humedad.

Por tanto, estos materiales bicapa, que presentan una lámina de tejido no tejido superpuesta a una lámina de estructura de membrana, son impermeables al agua líquida pero permiten el paso de la humedad desde el interior al exterior, tal y como se muestra en la figura VI.33.

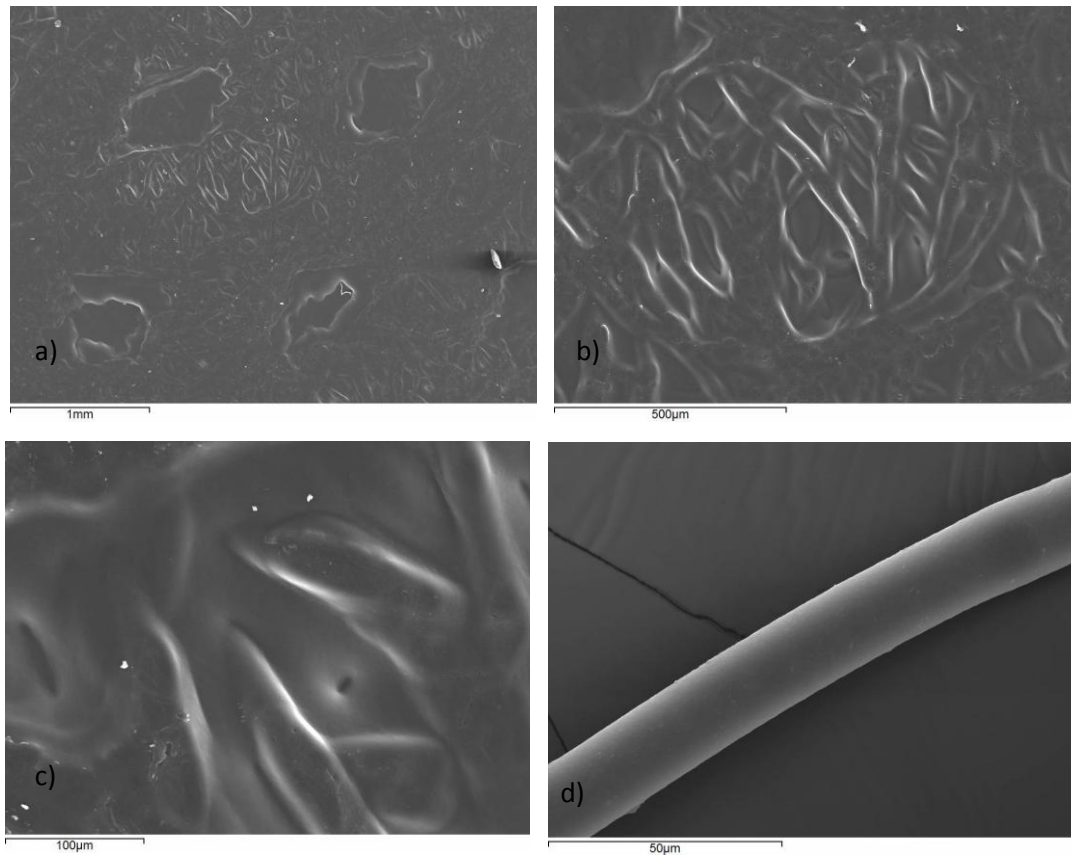


Fig. VI.40. Muestra de Lampraseal® (cara interna). Observación por SEM(SE): a), b), c) y d) capa de membrana de LDPE. Se aprecia las huellas de las uniones por el proceso de troquelado y algunas fibras

No obstante, en relación a su uso como material de protección en procesos de embalaje, almacenamiento y protección de obras de arte y bienes culturales, es importante tener en cuenta que la cara interna (cara lisa/membrana) es la que debe estar en contacto directo con la superficie de la pieza y la cara externa fibrosa (de tacto rugoso) debe estar hacia el exterior.

Las propiedades descritas hacen que el uso de estos materiales sea muy habitual en tareas de Conservación Preventiva, por ejemplo, como lámina protectora de la suciedad, agresiones pequeñas y roces, sirviendo, además como envoltorio transpirable e impermeable para embalajes. En las siguientes imágenes se muestran algunos ejemplos de aplicación (Fig. VI.41 - VI.44).



Fig. VI.41. Protección de atlas con Lampraseal® (material multicapa: cara interna/membrana de LDPE y cara externa/material fibroso de PP) [Imagen cedida por el Archivo Cartográfico del Ejército. Centro Geográfico del Ejército]



Fig. VI.42. Protección de escultura con Propore® (material multicapa: cara interna/membrana de PP y cara externa/material fibroso de PP) [Imagen cedida por el IPCE]

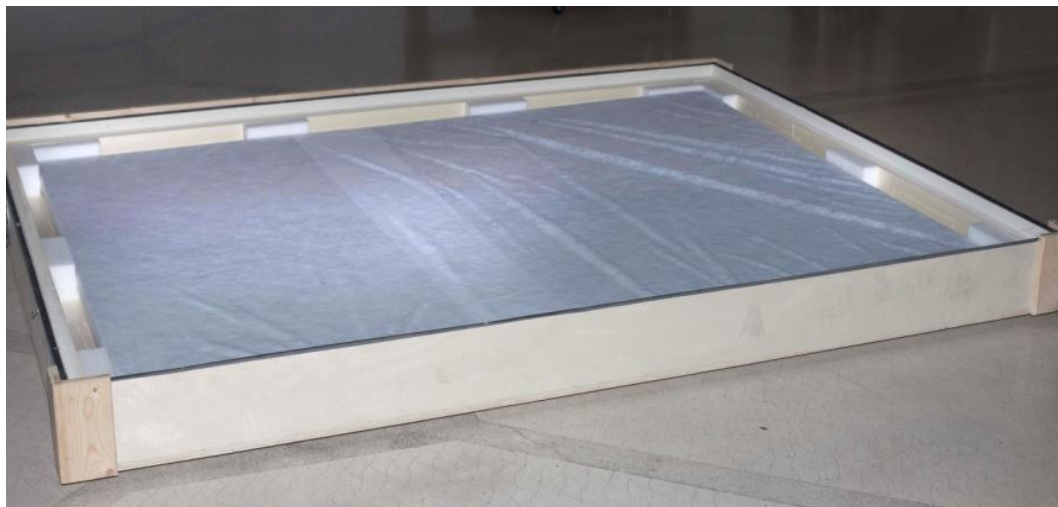


Fig. VI.43. Caja de embalaje de pintura de caballete. La pintura está envuelta en Lampraseal® (material multicapa: cara interna/membrana de LDPE y cara externa/material fibroso de PP) y la protección interna de la caja está realizada con Plastazote® (LDPE espumado)



Fig. VI.44. Protección de pieza textil con Lampraseal® (material multicapa: cara interna/membrana de LDPE y cara externa/material fibroso de PP). [Imagen cedida por el IPCE]

Otros materiales de PP son procesados en forma de material corrugado, formado por dos planchas de PP o copolímeros (PE-PP), entre las que existe una

estructura de canales o conductos internos, separados entre sí mediante membranas del mismo material (Fig. VI.45). Esta estructura proporciona un material extremadamente ligero y fácil de trabajar y manipular, por lo que su uso más habitual es como soporte de piezas ligeras, así como en la elaboración de cajas y carpetas de almacenamiento [SCHLICHTING, 1994].

Los materiales estudiados que pertenecen a esta categoría son el Coroplast® de color blanco y la Polionda®, de aspecto translúcido, siendo ambos mezcla de PP y copolímero (PE-PP). Dentro de este mismo grupo se incluye el material comercializado como poli(propileno) celular de color negro y el de color blanco (Véase Figs. VI.13 y VI.14). El Coroplast® calidad archivo está disponible en el mercado en una amplia variedad de grosores (2 - 6mm)¹² y colores, al igual que la Polionda® (2 - 5mm)¹³ y el poli(propileno) celular.

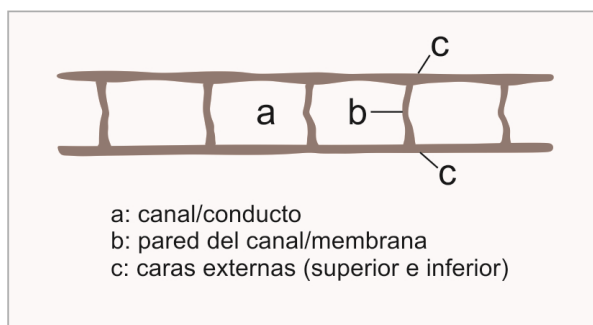


Fig. VI.45. Plástico corrugado (estructura)

En las imágenes obtenidas por ME (Fig. VI.46), se puede apreciar en detalle los cortes transversales estos materiales y en la Tabla VI.7 se especifican sus características dimensionales. A partir de estos datos se puede deducir que las planchas de Coroplast® serán más resistentes, puesto que el grosor de sus paredes (externa y canal interno) es en torno a seis veces superior a las que corresponden a la Polionda y el poli(propileno) celular. Estas diferencias son responsables de la mayor consistencia de las cajas y soportes de este material, y esta circunstancia tendrá que ser considerada en función del tipo de objetos que se quieren almacenar. En la figura VI.47 se muestra un ejemplo de uso del poli(propileno celular).

¹² <http://www.coroplast.com/catalog/coroplast-archival/> [Acceso on line 30/03/2015]

¹³ <http://www.polionda.com.br/internas.php?pg=polionda> [Acceso on line 30/03/2015]

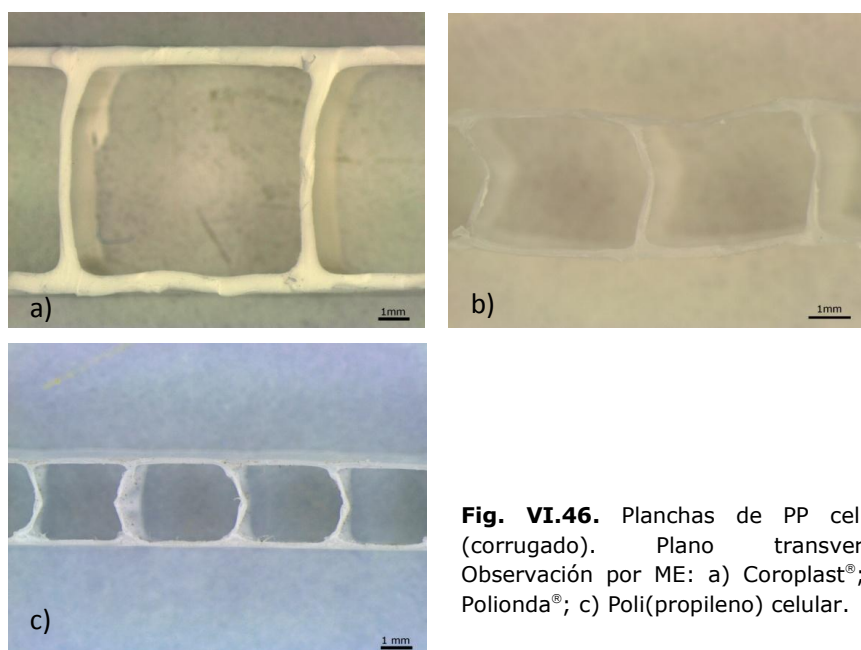


Fig. VI.46. Planchas de PP celular (corrugado). Plano transversal. Observación por ME: a) Coroplast®; b) Polionda®; c) Poli(propileno) celular.

Tabla VI.7. Planchas de PP corrugadas. Características dimensionales aproximadas

Material	Grosor plancha (mm)	Dimensiones celda (mm)		Grosor pared canal (mm)	Grosor pared externa (mm)
		Ancho	Alto		
Coroplast®	7,80	7,25	6,55	0,40	0,60
Polionda®	3,40	3,70	3,00	0,15	0,20
Poli(propileno celular) de color blanco	2,80	3,10	2,40	0,15	0,20



Fig. VI.47. Cajas de almacenamiento de material fotográfica elaboradas con poli(propileno celular). [Imagen cedida por el IPCE]

Espectros FTIR-ATR

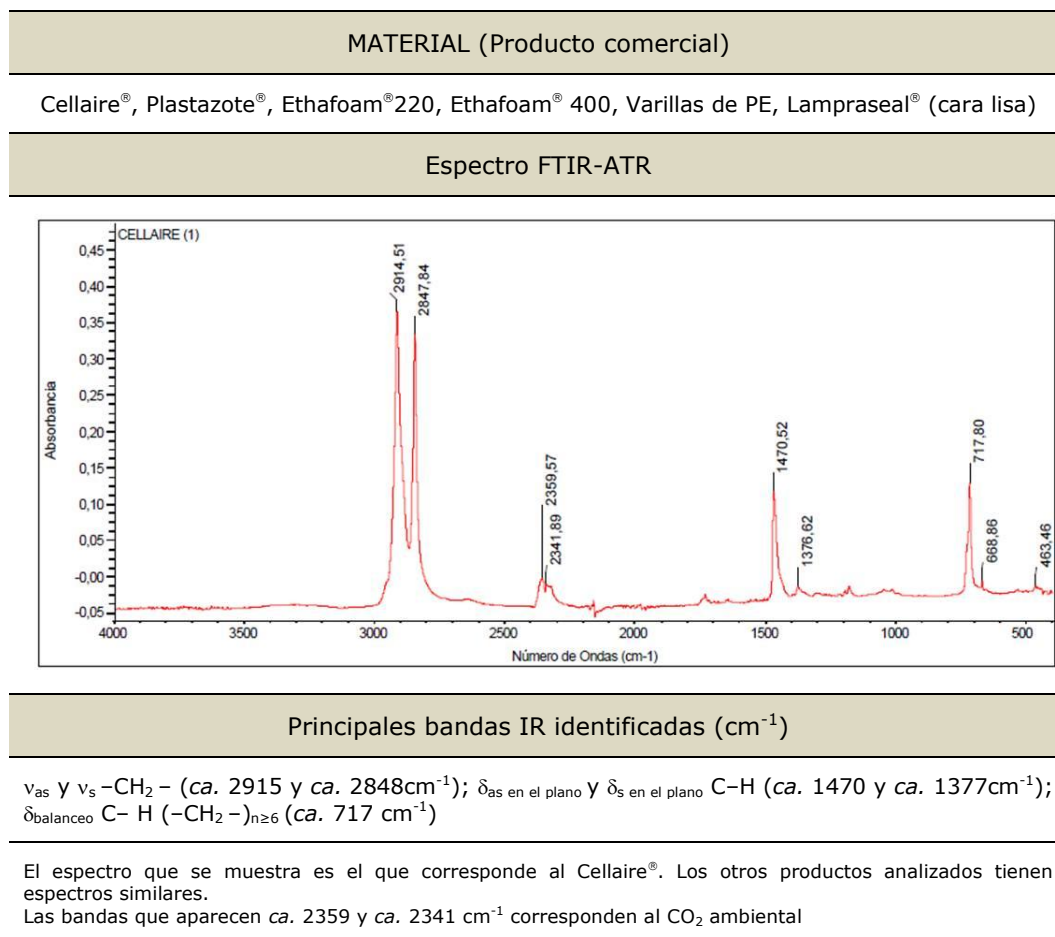
Los espectros FTIR de las poliolefinas son muy simples y únicamente presentan bandas de absorción dentro del intervalo de frecuencias características de las uniones C–H; mayoritariamente las que corresponden al grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) (ν_{as} 2965–2915 cm^{-1} ; ν_{s} 2865–2840 cm^{-1} ; δ_{as} en el plano 1470–1465 cm^{-1} y δ_{s} en el plano 1460–1455 cm^{-1}). Cuando se trata de poliolefinas de estructura lineal y que, por tanto, poseen largas cadenas hidrocarbonadas, también son muy importantes las bandas de vibración de deformación de balanceo (o rocking) que aparecen dentro del intervalo 720–710 cm^{-1} . Este es el caso del polietileno (PE).

Un estudio detallado del espectro FTIR-ATR del polietileno permite diferenciar el polietileno de baja densidad del de alta densidad. El primero (LDPE) presenta cadenas hidrocarbonadas ramificadas, que se ponen de manifiesto por la observación de una banda de deformación en el plano δ_{as} que aparece alrededor de 1470 cm^{-1} acompañada de otra banda en torno a 1370 cm^{-1} correspondiente a las ramificaciones. Asimismo, el polietileno de alta densidad (HDPE) es un polímero con menos ramificaciones, con la consiguiente ausencia o disminución de la intensidad de esta segunda banda y la aparición de un doblete en la región de vibración de deformación de balanceo (720–719 cm^{-1}).

Las espumas de Cellaire®, Ethafoam® 220, Ethafoam® 400, Varillas de polietileno y Plastazote® presentan espectros FTIR-ATR coincidentes y que corresponden a un polietileno de baja densidad (LDPE) (Tabla VI.8). En el caso de las

fundas de archivo SECOL (material compuesto multicapa), se ha comprobado que la cara interna, es decir la que se encuentra en contacto con la obra, es un polietileno de alta densidad (HDPE) (Tabla VI.9).

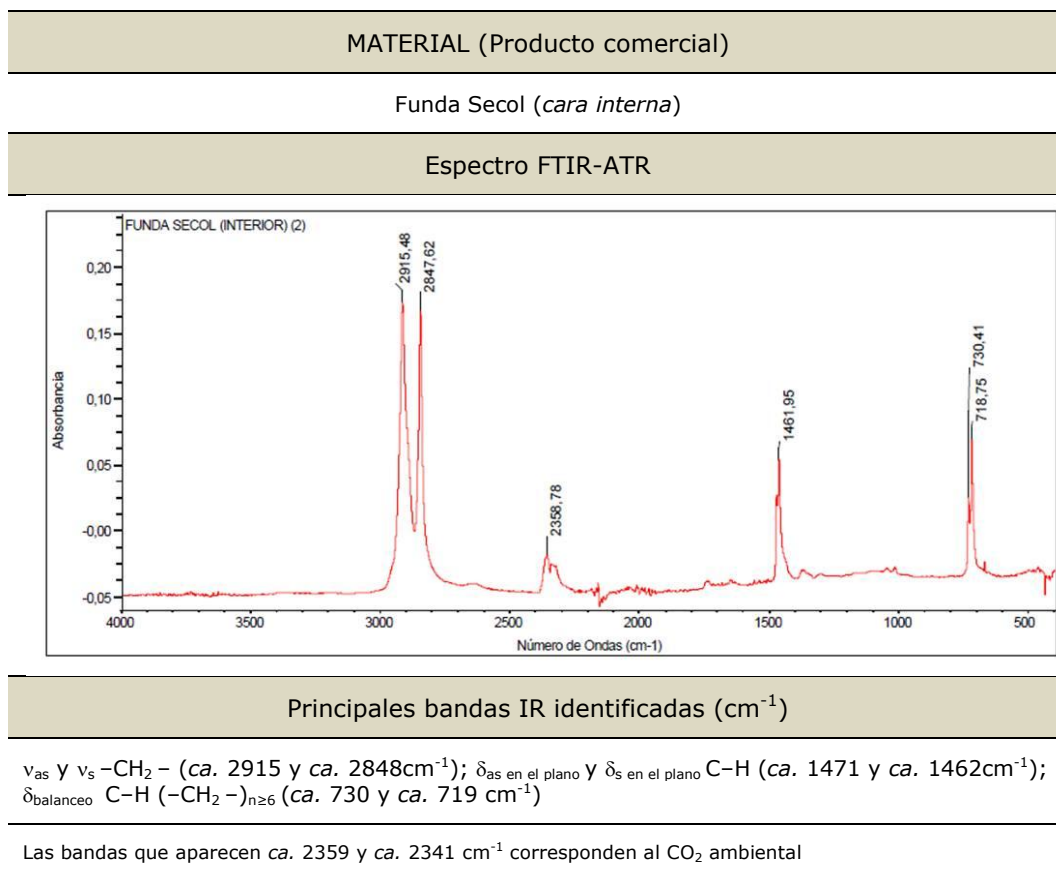
Tabla VI.8. Bandas de absorción y espectro FTIR-ATR de materiales de polietileno de baja densidad (LDPE).



El Lampraseal®, material también conocido como “papel tissue de embalaje”, es un material compuesto laminado constituido por dos capas; una de ellas es una lámina plástica de polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene un acabado liso y brillante y la otra corresponde a un tejido no tejido de polipropileno (PP) con un acabado fibroso y mate.

El Propore® presenta un espectro FTIR-ATR que igualmente corresponde a polipropileno. El espectro es similar, tanto en la cara externa (capa tejido no tejido) como en la cara interna (membrana), por tanto, aunque se trata de una material laminar bicapa, ambas capas responden a la misma composición.

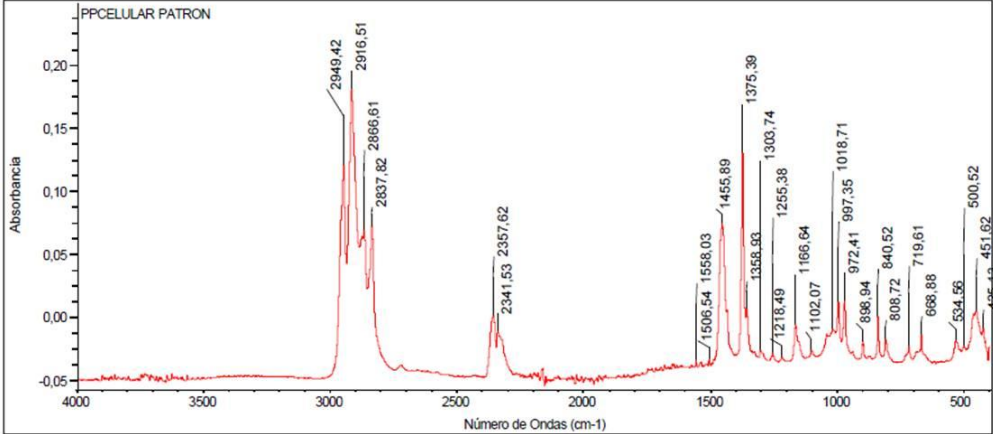
Tabla VI.9. Bandas de absorción y espectro FTIR-ATR de materiales de polietileno de alta densidad (HDPE).



En cuanto al espectro FTIR-ATR de este polímero (PP) (Tabla VI.10), su principal diferencia con respecto al del PE se encuentra en las bandas correspondientes los diferentes modos de vibración del grupo metilo ($-\text{CH}_3$). Las bandas identificadas en los espectros FTIR-ATR de los materiales de polipropileno (PP) son: ν_{as} y ν_{s} $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$ (ca. 2950, ca. 2917, ca. 2867 y ca. 2838 cm^{-1}), δ_{as} y δ_{s} en el plano C-H (ca. 1455, ca. 1436, ca. ca. 1375 y ca. 1358 cm^{-1}) y δ_{balanceo} $-\text{CH}_3$ (ca. 1166 cm^{-1}).

En lo que respecta a los plásticos corrugados [Coroplast®, Polionda® y poli(propileno) celular], la interpretación de los espectros FTIR-ATR lleva a la conclusión de que los tres materiales son una mezcla de poli(propileno) y del copolímero poli(etileno-propileno); además, en el caso del Coroplast® se han identificado las bandas correspondientes al talco, sustancia añadida como carga.

Tabla VI.10. Bandas de absorción y espectro FTIR-ATR de materiales de polipropileno (PP)

MATERIAL (Producto comercial)
Lampraseal® (cara rugosa), Coroplast®, PP celular (negro y blanco) y Propore®
Espectro FTIR-ATR

Principales bandas IR identificadas (cm ⁻¹)
ν_{as} y ν_s -CH ₃ (ca. 2950 y ca. 2867 cm ⁻¹); ν_{as} y ν_s -CH ₂ - (ca. 2917 y ca. 2838 cm ⁻¹); ν C-H grupo metileno (ca. 2875 cm ⁻¹); δ_{as} y δ_s en el plano C-H (-CH ₂ -) (ca. 1455 y ca. 1358 cm ⁻¹); δ_{as} y δ_s en el plano C-H (-CH ₃) (ca. 1436 y 1375 cm ⁻¹); $\delta_{balanceo}$ -CH ₃ y ν C-C _{cadena} polimérica (ca. 1166 y ca. 972 cm ⁻¹); $\delta_{rocking}$ -CH ₃ y δ_{aleteo} -CH ₂ - (ca. 997 cm ⁻¹); ν C-C _{cadena} polimérica (ca. 1153 y ca. 808 cm ⁻¹); $\delta_{balanceo}$ -CH ₂ - (ca. 898 y ca. 840 cm ⁻¹).
<p>El espectro que se muestra es el que corresponde al Polipropileno celular de color blanco. Los otros productos analizados tienen espectros similares.</p> <p>Las bandas que aparecen ca. 2358 y ca. 2341 cm⁻¹ corresponden al CO₂ ambiental</p>

En el espectro FTIR-ATR del Coroplast® (Fig. VI.48) se han asignado las bandas de vibración de la unión C-H, correspondientes a los grupos metilo (-CH₃) y metileno (-CH₂-): ν_{as} y ν_s -CH₃ (2950 y 2867 cm⁻¹), ν_{as} y ν_s -CH₂- (2916 y 2838 cm⁻¹, ν C-H_{grupo metileno} (2875 cm⁻¹), δ_{as} y δ_s en el plano C-H (-CH₂-) (1456 y 1358 cm⁻¹), δ_{as} y δ_s en el plano C-H (-CH₃) (1434 y 1375 cm⁻¹) y $\delta_{rocking}$ -CH₃ y ν C-C (1166 y 973 cm⁻¹), $\delta_{rocking}$ -CH₃ y δ_{aleteo} -CH₂- (998 cm⁻¹). En la zona de la huella dactilar se han detectado otras bandas que han sido asignadas a: ν C-C_{cadena} polimérica (1153 y 808 cm⁻¹), $\delta_{rocking}$ -CH₂- (898 y 840 cm⁻¹). A partir de esta asignación de bandas y de la comparación del espectro obtenido con espectros de referencia se deduce que se trata de una mezcla

de polímeros: poli(propileno) mezclado con poli(etilen-propileno). Asimismo, las bandas correspondientes al talco añadido como carga aparecen a 1017, 675, 536, 463 y 451 cm^{-1} .

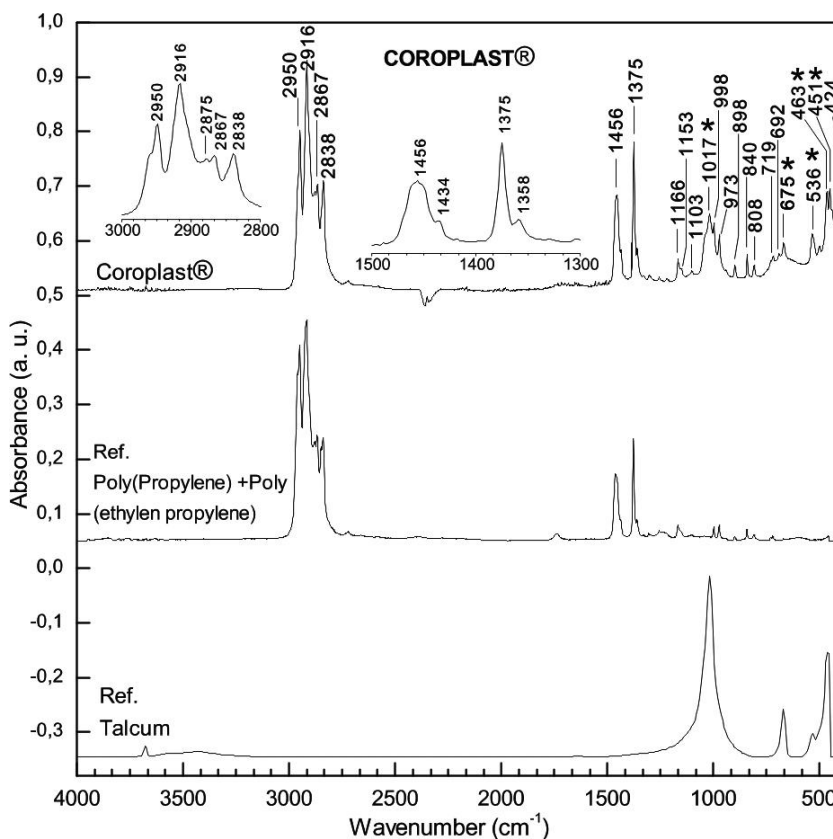


Fig. VI.48. Espectro FTIR-ATR del Coroplast® (plástico celular) y espectros de referencia. Las bandas señaladas con asterisco (*) corresponden al talco añadido como carga

El espectro FTIR-ATR correspondiente a la Polionda® y al poli(propileno) celular es similar al del Coroplast®, es decir se trata de una mezcla de poli(propileno) poli(etilen-propileno), si bien, en este caso no ha sido identificada ninguna carga. En la figura VI.49 se muestra el espectro obtenido, en el que se especifican los valores de número de onda, y su coincidencia con el espectro de referencia correspondiente a la mezcla de polímeros indicada.

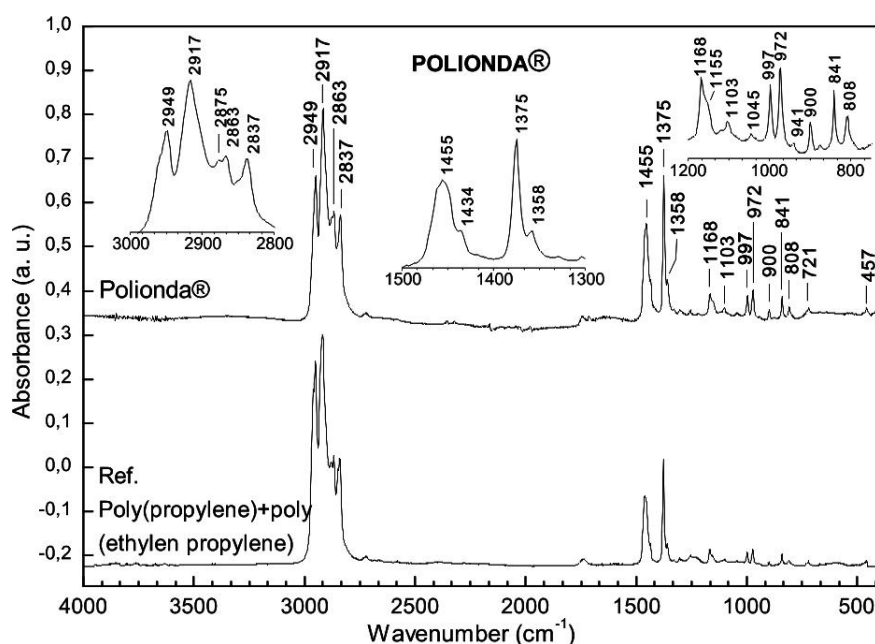


Fig. VI.49. Espectro FTIR-ATR del Coroplast® (plástico celular) y espectros de referencia. Las bandas señaladas con asterisco (*) corresponden al talco añadido como carga

Pirólisis-Cromatografía de gases-Espectrometría de masas (Py-GC-MS)

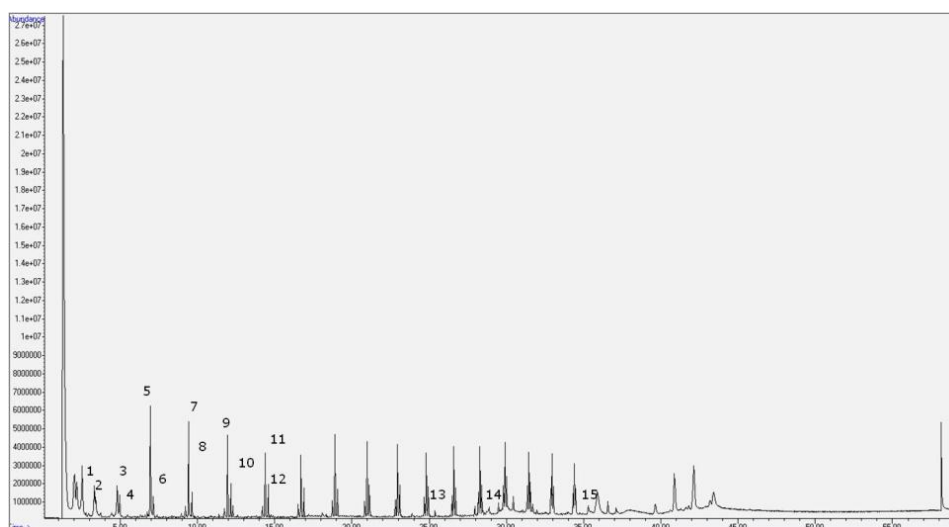
Los análisis por Py-GC-MS de los materiales constituidos por poliolefinas confirman los resultados obtenidos por FTIR-ATR y, además, permiten detectar la presencia de algunos aditivos.

Los aditivos, más comunes, añadidos a las poliolefinas estudiadas son los plastificantes, que tienen por finalidad mejorar la flexibilidad del polímero, mejorar su procesado e incrementar el nivel de aceptación de algunos aditivos inorgánicos.

En la Tabla VI.11 se muestra el pirograma y las tablas con los iones masa/carga (m/z) más probables encontrados en las muestras de polietileno. Los pirogramas del polietileno comprenden una sucesión de picos que corresponden a hidrocarburos saturados e hidrocarburos insaturados formados como consecuencia de la pirólisis, además de aparecer picos correspondientes a ésteres del ácido ftálico.

Tabla VI.11. Pirograma y tabla con iones m/z más probables del polietileno.

MATERIAL (Producto comercial)
Cellaire®, Plastazote®, Ethafoam®220, Ethafoam® 400, Varillas de PE, Lampraseal (<i>cara lisa</i>), funda SECOL (<i>cara interna</i>)
PIROGRAMA



Iones más probables presentes en muestras de polietileno				
Nº	Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	M/Z
1	3.32	1, hepteno	98	56, 41, 70, 98
2	3.40	heptano	100	43, 71, 57,100
3	4.95	octano	114	43,85,57,71,114
4	4.80	octeno	112	55,70,41,112,97
5	6.94	noneno	126	-
6	7.14	nonano	128	57,43,85,71,127
7	9.46	deceno	140	70,41,83,97,111,140
8	9.63	decano	142	57,43,71,85,142
9	11.93	undeceno	154	55,70,41,83,97,154
10	12.15	undecano	156	57,43,71,85,156
11	14.37	dodeceno	168	55,41,69,83,97,29,168
12	14.57	dodecano	170	57,43,71,85,170
13	27.93	Ftalatos	334	149,57,104

14	29.48	Ftalatos	278	149,57,278
15	35.30	Ftalatos	312	149,91,206

Compuestos como los ftalatos¹⁴ se utilizan como plastificante en poliolefinas. Con los análisis de Py-CG-MS se corrobora su presencia a través de la identificación del ión masa/carga (m/z) característico de estos compuestos. Este ion base es el m/z=149 (Fig. VI.50), que corresponde al anhídrido ftálico formado por fragmentación y reestructuración del ftalato.

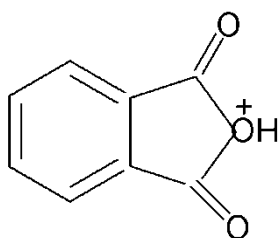


Fig. VI.50. Ion del anhídrido ftálico formado por la fragmentación y reestructuración del ftalato.

La descomposición térmica del polipropileno da lugar a propeno (10-20%) [MOLDOVEANU, 2005] y a fragmentos con $3n$ número de átomos de C ($1 \leq n \leq 6$). Además la escisión de la cadena principal tiene lugar al azar generando otros fragmentos hidrocarbonados con $3n+1$ y $3n-1$ número de carbonos. En la figura VI.51 se muestran algunos ejemplos de la formación de moléculas de 6 carbonos y de 7 o 5 carbonos más otros fragmentos, incluidos macro-radicales, dependiendo del punto de ruptura de la cadena.

¹⁴ Los ftalatos o ésteres del ácido ftálico son los ésteres dialquílicos o arílicos del ácido benceno-1,2-dicarboxílico (ácido ftálico). Son líquidos incoloros e inodoros producidos por reacción del anhídrido ftálico con un alcohol apropiado (normalmente alcoholes de 6 a 13 carbonos).

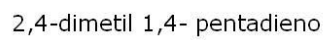
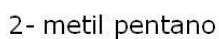
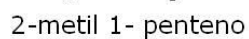
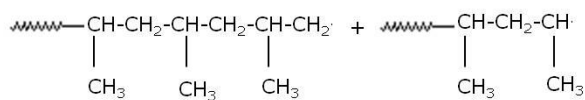


Fig. VI.51. Descomposición térmica del polipropileno

En la Tabla VI.12 se muestra el pirograma y las tablas con los iones masa/carga (m/z) más probables encontrados en las muestras de polipropileno.

Tabla VI.12. Pirograma y tabla con iones m/z más probables del polipropileno

MATERIAL (Producto comercial)				
Lampraseal® (<i>cara rugosa</i>), Coroplast®, PP celular (negro y blanco), Propore®				
PIROGRAMA				
Iones más probables presentes en muestras de polipropileno				
Nº	Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	M/Z
1	2	propeno	42	41, 38
2	2.2	pentano	72	43, 39, 72
3	2.5	2, metil, 1 penteno	84	56, 41, 69, 84
4	5.79	2,4 dimetil 1, heptano	126	70, 43, 55, 83, 126
5	11.63	4 metil, 2 undeceno	168	69, 43, 57,83,111, 125
6	11.74	2 metil, 3 hepteno	112	69, 55, 83, 112
7	12.84	2, 3 dimetil 3 hepteno	102	69,83,43,57,125
8	17.04	2 isopropil, hexeno	127	69,43,83,55,111,125
9	17.22	2 metil, 2 penteno	84	69,43,85,55,111,125,154
10	17.4	4 metilenheptano	112	69,55,43,85,111,154

Análisis térmicos. TGA (DTGA) y DSC

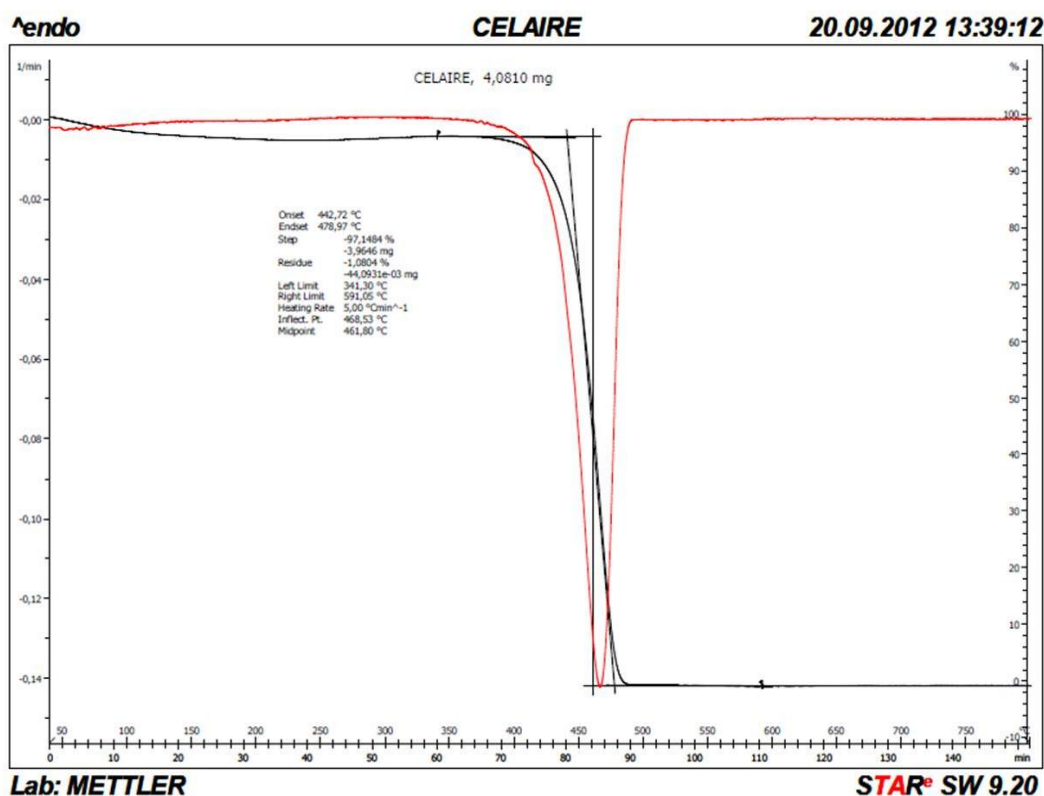
El análisis termogravimétrico (TGA) informa sobre la temperatura de descomposición de los componentes de la muestra, de tal manera que se puede calcular el porcentaje (%) de cada uno a partir de la pérdida de masa que sufre el material al aumentar la temperatura. El resultado del análisis se presenta mediante la curva obtenida al representar el porcentaje de material frente al tiempo. Además también se obtiene la primera derivada de la curva (curva DTGA) que permite identificar con precisión la temperatura a la que la pérdida de masa es máxima (Véase apartado V.2.3.1).

En la Tabla VI 13 se muestra el resultado del análisis TGA (DTGA) correspondiente a los materiales constituidos por LDPE. Según el diagrama obtenido, el material se descompone en una única etapa y con una pérdida de materia del 100%. Se constata un máximo de inflexión en la derivada correspondiente a la temperatura de descomposición del LDPE ($T_{\text{descomposición}} = 468,53^{\circ}\text{C}$). Una observación detallada permite apreciar una leve disminución de porcentaje de masa en la primera fase de la curva; una parte (hasta 100°C) corresponde a la cantidad de agua presente en el material y el resto (hasta aproximadamente 400°C) tiene relación con la pérdida de materia de bajo peso molecular, atribuible a los aditivos (ftalatos)¹⁵ presentes en el LDPE y que han sido identificados mediante Py-GC-MS.

¹⁵ La temperatura de descomposición del ftalato de dibutilo es de 402°C [ICSC 0036, 2002]

Tabla VI.13. Análisis TGA de materiales de polietileno de baja densidad (LDPE).

MATERIAL (Producto comercial)
Cellaire®, Plastazote®, Ethafoam®220, Ethafoam® 400, Varillas de PE, Lampraseal® (cara lisa)
Curva TGA



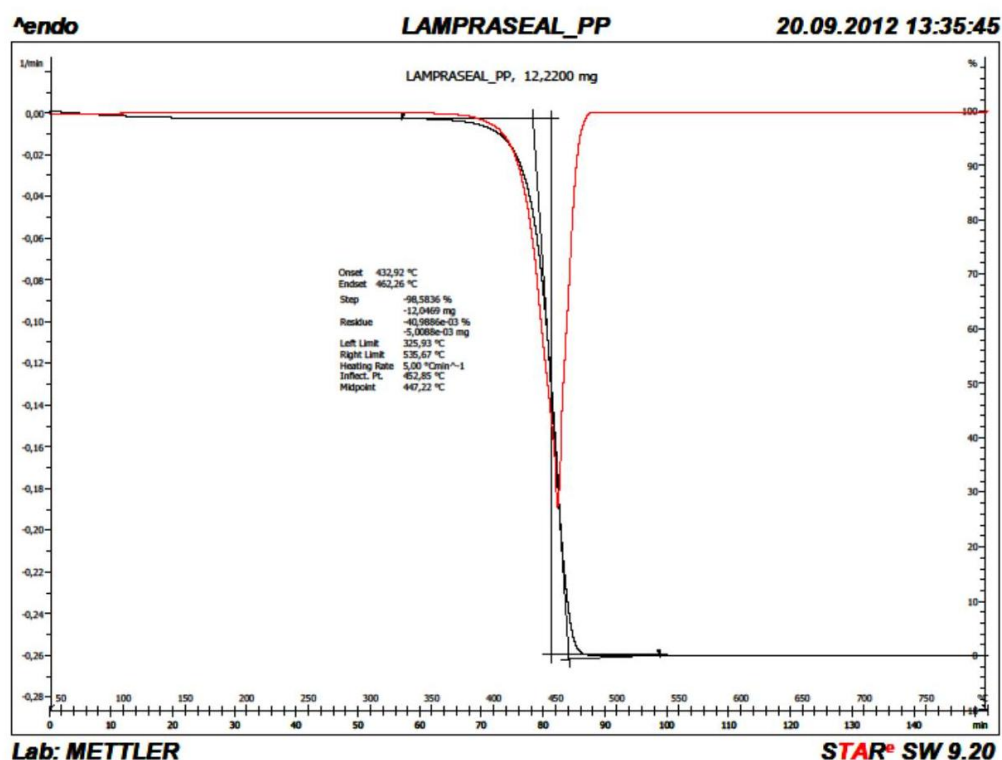
Temperatura punto de inflexión: 468,53°C

La curva TGA que se muestra es la que corresponde al Cellaire®. Los otros productos analizados tienen curvas similares.

En cuanto a los materiales de PP (Propore®, Lampraseal® cara fibrosa y soportes de PP celular) los ensayos corroboran la presencia de un solo máximo de pérdida de materia, que se produce a una temperatura de descomposición de aproximadamente 450°C y que corresponde al PP (Tabla VI. 14).

Tabla VI.14. Análisis TGA de materiales de poli(propileno) (PP).

MATERIAL (Producto comercial)
Propore®, Poli(propileno) celular blanco y negro, Lampraseal® (cara rugosa)
Curva TGA



Temperatura punto de inflexión: 452,85°C

La curva TGA que se muestra es la que corresponde al Lampraseal (cara rugosa). Los otros productos analizados tienen curvas similares.

La aplicación de esta técnica es interesante cuando se trata materiales constituidos por copolímeros, mezclas de polímeros y en materiales compuestos como el Lampraseal®, puesto que en estos casos puede interesar conocer el porcentaje de

cada copolímero o polímero que compone el material.¹⁶ Además, con esta información se puede calcular el grado de cristalinidad mediante el ensayo DSC.

En el ensayo realizado sobre el Lampraseal®, no se pudieron evaluar los dos máximos de pérdida de materia que corresponderían a los dos polímeros que componen el material (PP y LDPE). La razón de esta dificultad se fundamenta en que la temperatura de descomposición de ambos es muy similar y los picos quedan solapados, incluso realizando el ensayo bajo atmosfera de aire (con O₂). Sin embargo, este inconveniente pudo ser superado al ser posible separar las dos láminas que lo componen (LDPE y PP fibroso). De esta forma, mediante el análisis por DSC se pudo determinar el grado de cristalinidad de cada polímero.

Como ya se ha explicado en el Capítulo V, con el análisis DSC se obtiene información sobre las transiciones térmicas que experimenta la muestra y, además, es posible determinar el porcentaje de cristalinidad (Véase apartado V.2.3.2).

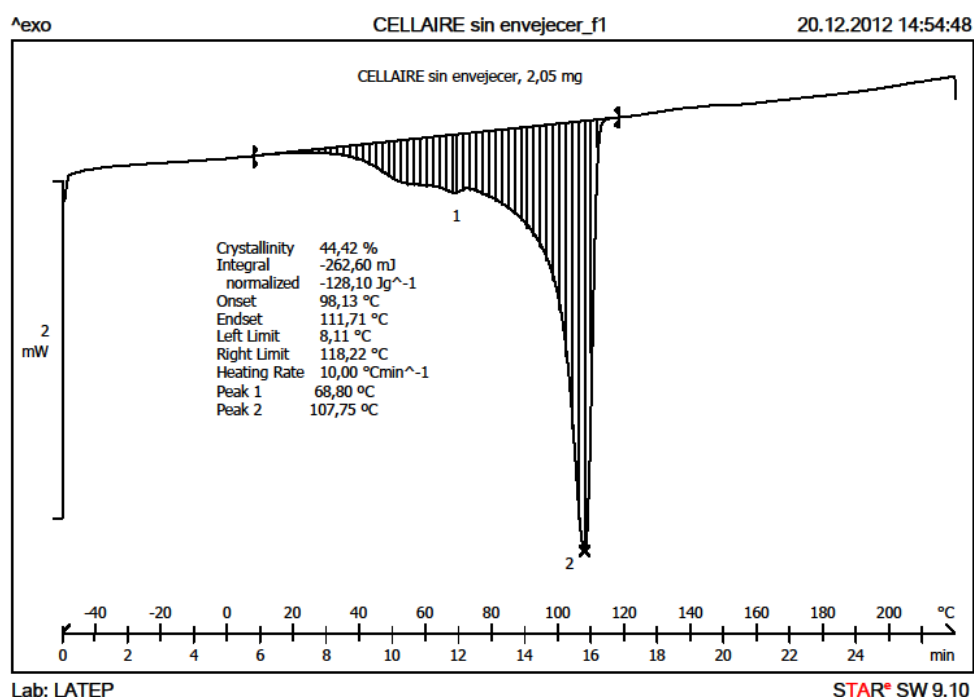
Las etapas por la que transcurre el ensayo DSC pueden llegar a tres y consisten en una primera fusión (f1), seguida de una segunda fusión (f2) para borrar la historia térmica del material y, por último, una cristalización. En el caso de los materiales analizados interesan las propiedades térmicas del material acabado, es decir, se asume su historia térmica, por tanto, las curvas de DSC que aportaran resultados son las de la primera fusión (f1).

En la Tabla VI.15 se expone la curva DSC del LDPE. En todos los materiales de LDPE se aprecian dos picos y el punto mínimo corresponde al punto de la primera fusión (f1). El primer pico, entre 60-70°C, es debido a la parte ramificada del LDPE, que al tener menos densidad proporciona menor cristalinidad y por tanto un punto de fusión más bajo; el segundo, entre 105-110°C, se corresponde con la parte menos ramificada del polímero y, por tanto, más densa. Asimismo, el área bajo la curva proporciona el valor del ΔH del material; a partir de éste y teniendo en cuenta los valores de ΔH° normalizados [USERCOM, 2001; QUINN, 1958] se calcula el porcentaje de cristalinidad, aplicando la ecuación V.5. En el caso de los materiales de LDPE analizados, el porcentaje de cristalinidad es próximo al 45%.

¹⁶ La no disponibilidad de muestra suficiente de Coroplast® y Polionda® no ha hecho posible que estos materiales fueran analizados por TGA (DTGA) y DSC.

Tabla VI. 15. Análisis de DSC de materiales de polietileno de baja densidad (LDPE).

MATERIAL (Producto comercial)
Cellaire®, Lampraseal® (<i>cara lisa</i>)
Curva DSC



Porcentaje de cristalinidad: 44,42%

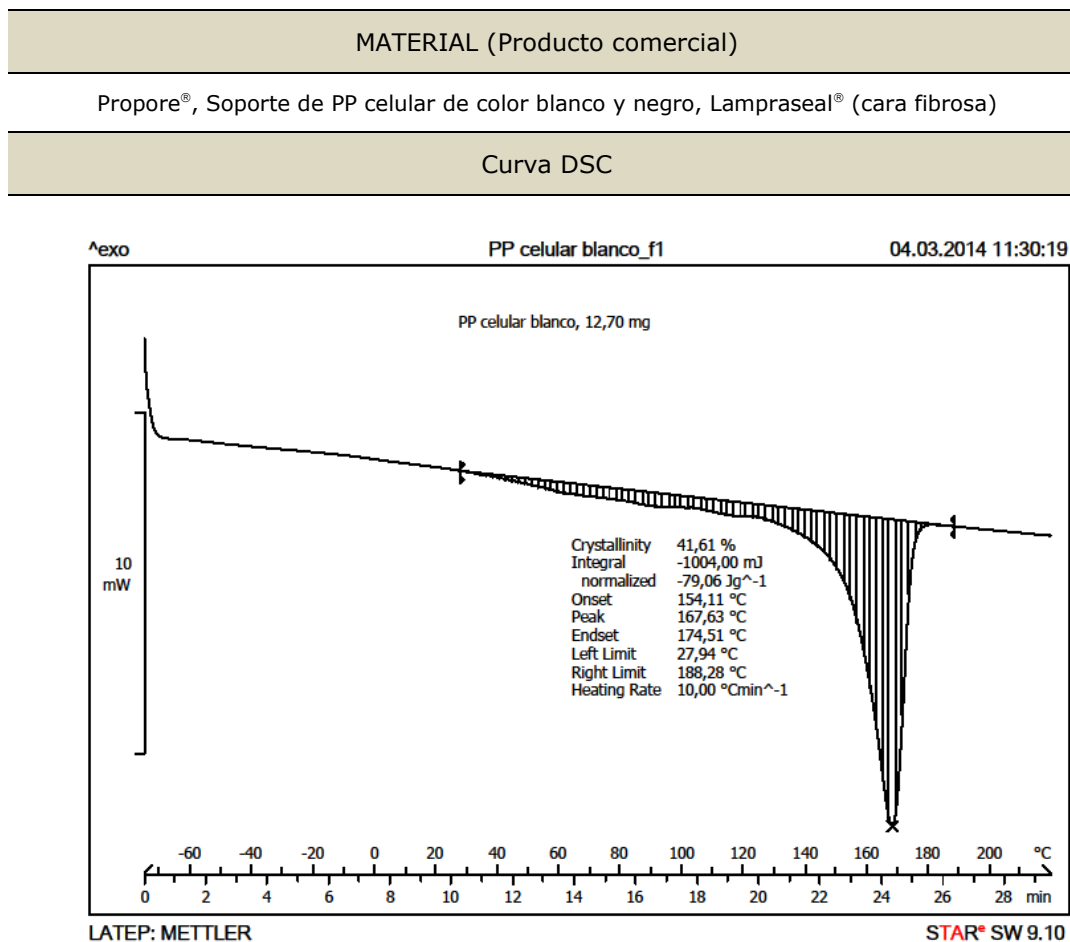
La curva DSC que se muestra es la que corresponde al Cellaire®. El Lampraseal® presenta una curva similar

Los materiales dónde está presente el HDPE son la funda SECOL y la cinta Tyvek®. Ambos son materiales compuestos que, además de poli(etileno) contienen otro polímero, por lo que los resultados de los estudios realizados se expondrán más adelante.¹⁷

¹⁷ La funda SECOL se describe más adelante, junto a los resultados de los análisis y ensayos realizados (apartado VI.3.2). Otro tanto ocurre en el caso de la cinta Tyvek® (apartado VI.3.3).

La curva DSC representada en la Tabla VI.16 muestra un mínimo a 167,63°C, que corresponde a la temperatura de fusión del PP (160-170°C). En todos los materiales analizados se puede decir que la cristalinidad es ligeramente superior al 40% lo que indica que el PP utilizado posee cierto grado de tacticidad y en ningún caso se tiene un PP atáctico (amorfo). Estos resultados están de acuerdo con la imágenes obtenidas por MO (Véase Fig. VI.34)

Tabla VI. 16- Análisis de DSC de materiales de poli(propileno) (PP).



Porcentaje de cristalinidad: 41,61%

La curva DSC que se muestra es la que corresponde al poli(propileno) celular de color blanco. Los demás materiales presentan curvas similares

Ensayos de Tracción. Diagramas Tensión-Deformación

Los ensayos de tracción se aplicaron a materiales procesados como films, siguiendo la norma ISO 527:3 para películas y hojas. Entre los materiales poliolefínicos estudiados, los que cumplen este requisito son: Cellaire[®], Lampraseal[®] y Propore[®].

Las condiciones de trabajo aplicadas a los ensayos de tracción se concretan en una distancia entre mordazas del extensómetro de 100mm, una frecuencia de muestreo de 10Hz y una velocidad inicial de 500mm/min.

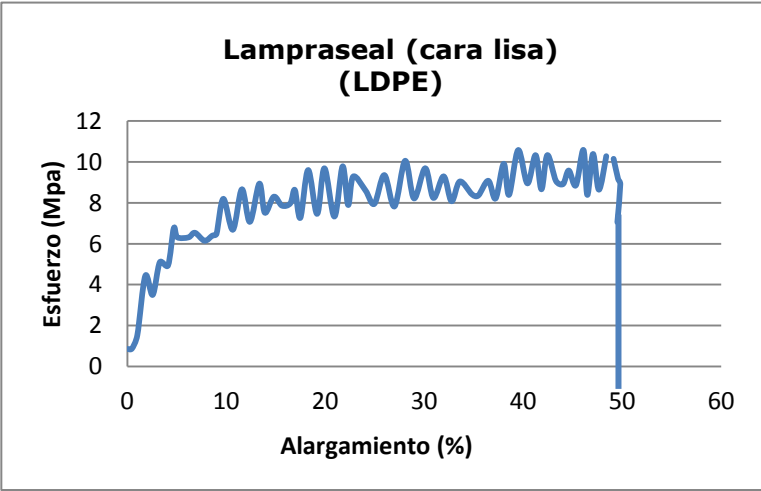
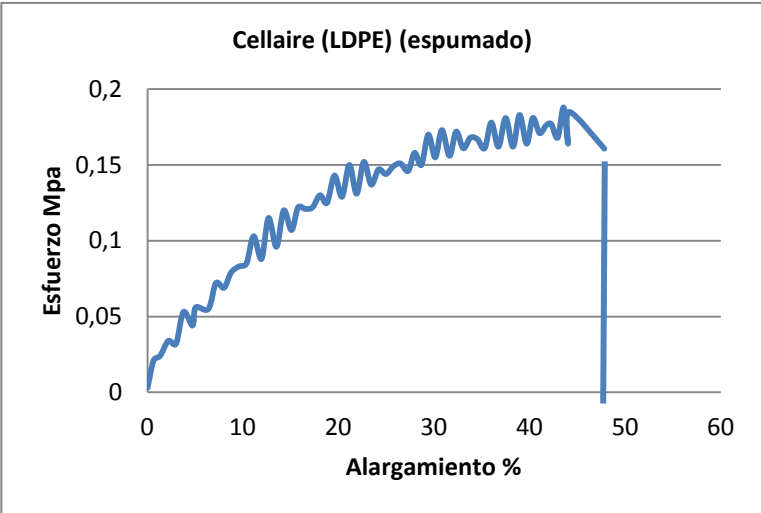
Como ya se ha explicado en el apartado V.2.5, los resultados de este ensayo se presentan en forma de curvas en las que se representan el esfuerzo aplicado (MPa) frente a la deformación provocada, en este caso alargamiento (%). Para todos los materiales poliolefínicos estudiados se obtienen curvas que son características de los materiales flexibles, es decir, en la primera etapa del ensayo, la pendiente de la curva, se puede considerar que es prácticamente constante, aunque va experimentando pequeños cambios con el esfuerzo. En la segunda zona de la curva, pequeños aumentos del esfuerzo dan lugar a un elevado incremento del alargamiento, hasta llegar al punto de esfuerzo y alargamiento máximo o de rotura.

La mayoría de muestras analizadas, no tienen un punto de fluencia¹⁸ claro, este tipo de comportamiento es normal cuando se trata de muestras procesadas como films. Con estos ensayos se evalúa la respuesta del material al ser sometido a un esfuerzo, siendo importantes los datos de tensión y alargamiento en la rotura, puesto que a partir de éstos se pueden definir las propiedades de resistencia a la tracción del material ensayado.

A partir de los resultados obtenidos (Tabla VI.17) se constata que el Cellaire[®] es menos resistente que la capa lisa del Lampraseal[®]. En ambos el alargamiento de rotura es del mismo orden (45-50%), sin embargo, en el caso del Cellaire[®] el esfuerzo de rotura ($0,16 \pm 0,01$ MPa) es muy inferior al que corresponde a la capa lisa (o membrana) del Lampraseal[®] ($8,14 \pm 2,06$ MPa).

¹⁸ Punto de fluencia: definido durante el ensayo de tracción, es el punto a partir del que se produce una deformación (alargamiento), muy rápida sin apenas variación del esfuerzo aplicado. Es el valor límite entre la zona elástica y plástica del material, es decir, hasta el punto de fluencia el material manifiesta un comportamiento elástico. No todos los materiales elásticos tienen un límite de fluencia claro.

Tabla VI.17. Ensayo de Tracción de materiales de poli(etileno) de baja densidad (LDPE)

Esfuerzo (σ) vs Deformación (alargamiento) (δ)	σ_{rotura}	δ_{rotura}
<p style="text-align: center;">Lampraseal (cara lisa) (LDPE)</p>  <p style="text-align: right;">8,14±2,06 49,02±3,25</p>		
<p style="text-align: center;">Cellaire (LDPE) (espumado)</p>  <p style="text-align: right;">0,160±0,011 47,80±3,29</p>		
<p>Condiciones de ensayo: anchura de probeta: 10mm; distancia entre mordazas: 100mm; frecuencia de muestreo: 10Hz; velocidad inicial: 500 mm·min⁻¹</p> <p>Parámetros relevantes: $\sigma_{fluencia}$: esfuerzo punto de fluencia (MPa); $\delta_{fluencia}$: alargamiento punto de fluencia (%); σ_{rotura}: esfuerzo de rotura (MPa); δ_{rotura}: Alargamiento a la rotura (%). En estos materiales no existe un punto de fluencia definido.</p>		

Los factores que afectan a las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos (esfuerzo y alargamiento de rotura) tienen relación con su composición química e índice de cristalinidad.¹⁹ Tanto el Cellaire® como el Lampaseal® (cara lisa) obedecen a la misma composición química (LDPE) y además su índice de cristalinidad es similar (ca. 44%). Por tanto, las diferencias observadas en el ensayo de tracción se deben atribuir a su diferente morfología. Las células presentes en un material espumado, este es el caso del Cellaire®, provocan una disminución de la resistencia del material, aunque le confieren propiedades de amortiguación. Además al deformarse fácilmente se ajusta cómodamente al contorno de los objetos, lo que resulta una ventaja para su uso en tareas de embalaje y protección de los mismos.

Por otra parte, la composición del Cellaire® basada en una estructura de hidrocarburo saturado sin centros reactivos le aporta una gran inercia química²⁰ y una elevada hidrofobicidad. Estas circunstancias hacen que pueda estar en contacto directo con objetos patrimoniales y, por tanto, tenga un amplio uso en Conservación-Restauración. Resulta muy apropiado como material para embalaje puesto que evita daños mecánicos, tales como rozaduras, arañazos, etc. y absorbe la fuerza de los golpes (amortiguación) además de ser un buen aislante de la humedad y del polvo ambiental, y no deja restos.

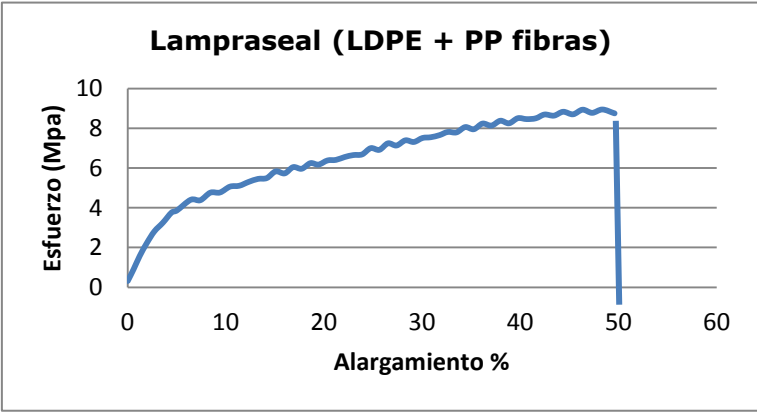
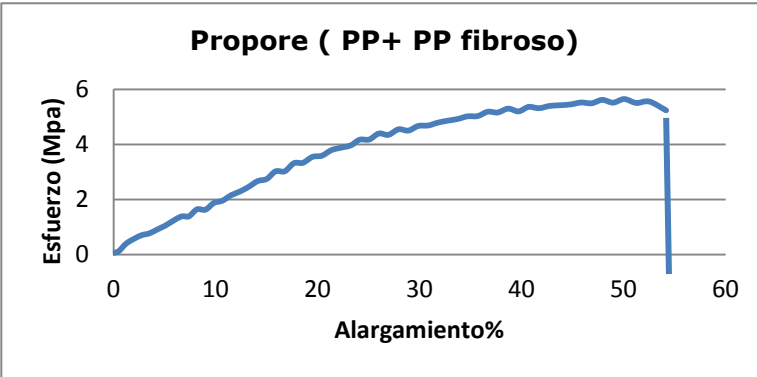
Cuando se trata de materiales multicapa es necesario realizar el ensayo de tracción sobre el material tal y como va a ser utilizado en sus aplicaciones prácticas. Este es el caso del Lampraseal®, material bicapa (LDPE laminar y PP fibroso), Propore®, material bicapa (PP laminar y PP fibroso).²¹ En la Tabla VI.18 se muestran los resultados del ensayo aplicado a ambos materiales.

¹⁹ Hay que recordar que la parte cristalina de un material polimérico es responsable de su resistencia mecánica y rigidez mientras que la zona amorfa es responsable de su flexibilidad y elasticidad.

²⁰ Estas cuestiones serán discutidas en el Capítulo VII.

²¹ Aunque en el caso del Lampraseal® en el ensayo anteriormente descrito se separaron ambas capas con el objetivo de comparar la capa de LDPE procesado como lámina del LDPE procesado como material espumado (Cellaire®).

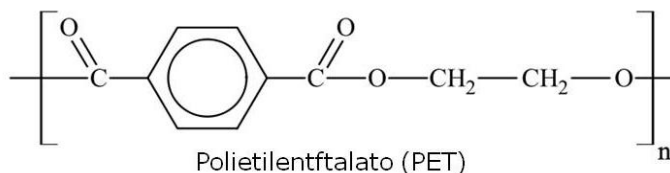
Tabla VI.18. Ensayo de Tracción de materiales bicapa depoliolefinas

Esfuerzo (σ) vs Deformación (alargamiento) (δ)	σ_{rotura}	δ_{rotura}
<p>Lampraseal (LDPE + PP fibras)</p> 	7,72±0,94	47,022±7,57
<p>Propore (PP+ PP fibroso)</p> 	5,39±1,35	57,22±9,30
<p>Condiciones de ensayo: anchura de probeta: 10mm; distancia entre mordazas: 100mm; frecuencia de muestreo: 10Hz; velocidad inicial: 500 mm·min⁻¹</p> <p>Parámetros relevantes: $\sigma_{fluencia}$: esfuerzo punto de fluencia (MPa); $\delta_{fluencia}$: alargamiento punto de fluencia (%); σ_{rotura}: esfuerzo de rotura (MPa); δ_{rotura}: Alargamiento a la rotura (%). En estos materiales no existe un punto de fluencia definido.</p>		

En primer lugar, se constata que tanto el Lampraseal® como el Propore® son mucho más resistentes que el Cellaire® ($\sigma_{rotura}=0,160\pm0,011$). Asimismo, ambos presentan una buena resistencia, con unos valores de tensión o esfuerzo de rotura bastante similares, $7,72\pm0,94\text{MPa}$ y $5,39\pm1,35\text{MPa}$, respectivamente. Sin embargo, sus valores de alargamiento de rotura, $47,02 \pm 7,57\%$ y $57,22\pm9,3\%$, muestran diferencias significativas que se pueden atribuir a la distinta composición de estos materiales. En este sentido hay que recordar que el PP presente en el Propore® tiene un índice de cristalinidad del 41% (Tabla VI.16), mientras que el índice de cristalinidad del LDPE es del 44% (Tabla VI.15). Esta podría ser la razón de esta diferencia y, por tanto, el primero presenta un alargamiento a la rotura ligeramente superior.

VI.3.2. POLIESTERES

Todos los materiales estudiados dentro a la familia de los poliésteres responden a la composición del polietilenterftalato (PET). Este polímero se puede obtener por reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol o bien mediante una reacción de transesterificación entre el dimetiltereftalato y etilenglicol, siendo más interesante este segundo proceso a nivel industrial (Véase apartado III. 2.1 y figuras III.5 y III.6). En cualquier caso, la unidad estructural del PET responde a:



El PET es un polímero termoplástico lineal cuyas cadenas están unidas mediante enlaces dipolo-dipolo, tienen un alto grado de cristalinidad y además se caracterizan por su rigidez ($T_g=70^\circ\text{C}$). Como todos los termoplásticos puede ser procesado mediante extrusión, inyección, inyección y soplado y termoconformado. Puesto que a mayor grado de cristalinidad, menor es la transparencia, para obtener un material transparente el polímero se enfría rápidamente para que los cristales no se desarrollen completamente y su tamaño no interfiera con la trayectoria de la longitud de onda de la luz visible.

Los materiales de mayor uso en el campo de la Conservación-Restauración son los procesados en forma de lámina, tal es el caso del Melinex (también conocido como

Mylar)²² y las fundas para fotografía JCR, y los que se presentan como fibras no tejidas, como por ejemplo Polyfelt® y Reemay (Figs. VI.52 y VI.53); también es muy utilizada la guata de poliéster. Igualmente son de interés algunos materiales compuestos bicapa, tal es el caso de las fundas para fotografía SECOL (Fig.VI.54).

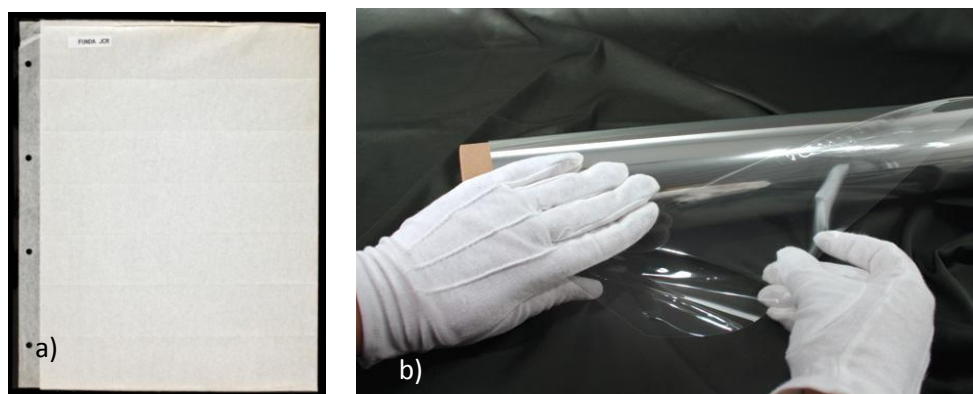


Fig. VI.52. PET laminado: a) funda JCR para archivar material fotográfico; b) rollo de Melinex [Imágen cedida por el IPCE]

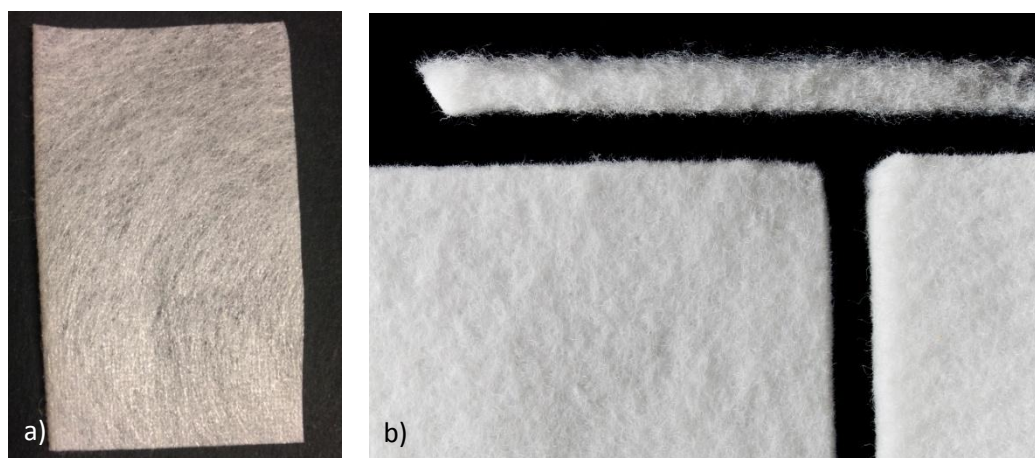


Fig. VI.53. PET procesado como tejido no tejido: a) Remay; b) Polyfelt® [Imagen realizada en el IPCE]

²² Las denominaciones de Melynex y Mylar corresponden al mismo material fabricado por Dupont. La primera es utilizada en el mercado europeo y la segunda en EEUU.



Fig. VI.54 Material laminado compuesto bicapa. Fundas SECOL para archivo de material fotográfico: cara externa PET, cara interna HDPE

Los usos del PET, en cualquiera de sus formas de presentación, son variados, pudiendo ser empleados en procesos de exposición, almacenamiento (Figs. VI.55 y VI.56), e incluso como material auxiliar en tratamientos de restauración de obras de arte y Bienes Culturales.



Fig. VI.55 Percha envuelta con guata de poliéster (PET) [Imagen cedida por María López Rey]



Fig. VI.56. Mapa introducido en una funda de Melinex (PET). [Imagen cedida por el Archivo Cartográfico del Ejército. Centro Geográfico del Ejército]

Análisis morfológico

Como se acaba de indicar, el poli(etilen tereftalato) es un claro ejemplo de polímero que puede ser procesado de distintas formas. El Polyfelt® es un material fibroso no tejido, que se presenta en forma de fieltro de diferentes grosores (3 y 6mm). En la figuras VI.57 y VI.58 se muestran diferentes detalles de su morfología, observados por ME y SEM (SE). Se aprecia la morfología tubular característica de las fibras de origen sintético y además su entramado totalmente irregular y sin compactar; esta última característica unida al grosor alcanzado por las capas formadas, le proporciona el aspecto de un filtro almohadillado que resulta ideal para actuar como amortiguador y protector frente a vibraciones mecánicas. Por esta razón se utiliza como soporte de piezas delicadas tridimensionales poco consistentes en las que no es fácil mantener el diseño original; tal es el caso de indumentaria textil (trajes, gorros, etc.) (Fig. VI.59) y como forro de contenedores y embalajes (Fig. VI.60). También resulta interesante su empleo como fieltro de absorción de humedad en proceso de prensado, por ejemplo de tejidos o documentos húmedos.

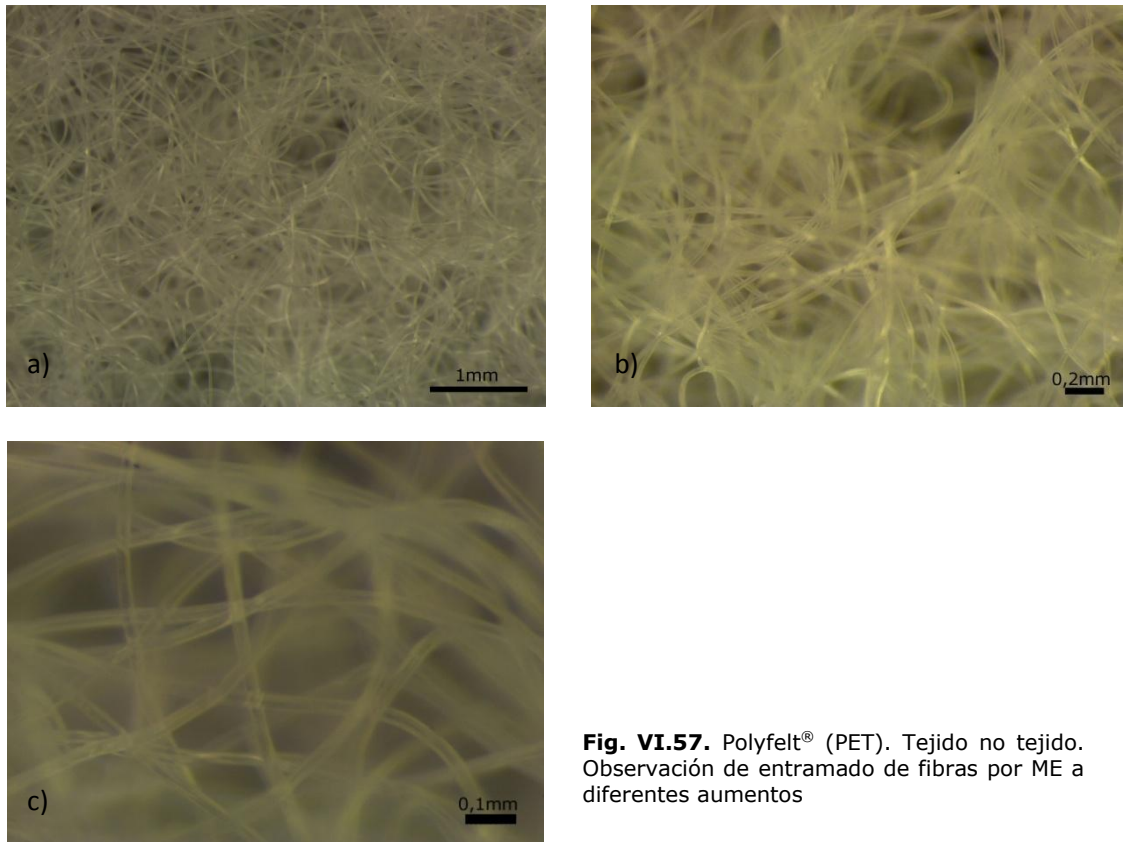


Fig. VI.57. Polyfelt® (PET). Tejido no tejido. Observación de entramado de fibras por ME a diferentes aumentos

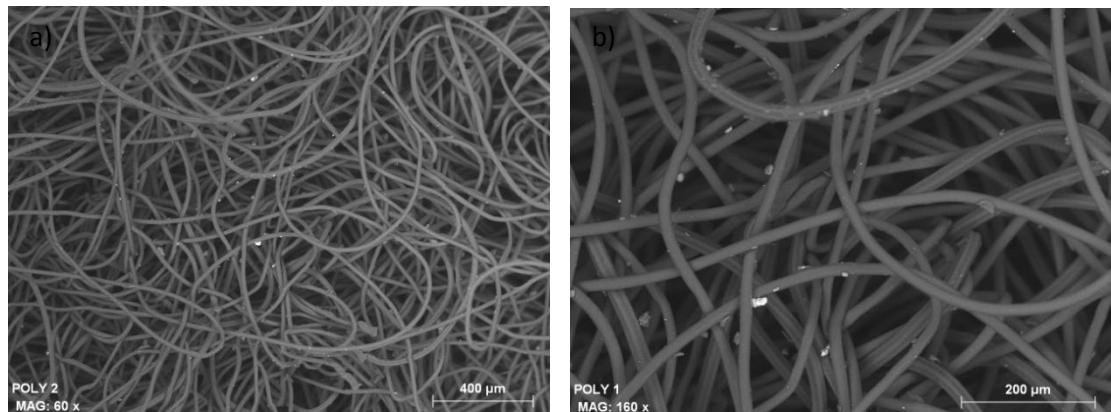


Fig. VI.58. Polyfelt® (PET). Tejido no tejido. Observación de entramado de fibras por SEM(SE)



Fig. VI.59. Maniquí realizado con Polyfelt® [Imagen cedida por María López Rey]



Fig. VI.60. Tubo protegido con Polyfelt® para almacenamiento de tejido plano de grandes dimensiones [Imagen cedida por María López Rey]

Igualmente, el Reemay tiene estructura fibrosa y un acabado como tejido no tejido, si bien en este caso el entramado de las fibras es mucho más compactado y el espesor de la lámina es muy fino (espesor: 0,26mm; tamaño poros 1,0 μ m, porosidad: 51,5%)²³. En las imágenes obtenidas por ME (Fig. VI.61) se aprecia que las fibras están mucho más compactadas que en el caso del Polyfelt®; asimismo, la observación por SEM(SE) permite apreciar que las fibras son mucho más planas y existen algunas zonas en las que parece que ha habido un proceso de reblandecimiento (Fig. VI.62). Estas características podrían atribuirse a un proceso de laminación de las fibras.

Las características descritas son responsables de que el Remay resulte muy apropiado en tratamientos de limpieza de papel y tejidos, concretamente en la manipulación del objeto para su inmersión en baños de lavado (Fig. VI.63), o en la aplicación de productos de limpieza (por ejemplo geles) (Fig. VI.64) o incluso para proporcionar superficies más apropiadas en las que disponer obras de arte (Fig. VI.65).

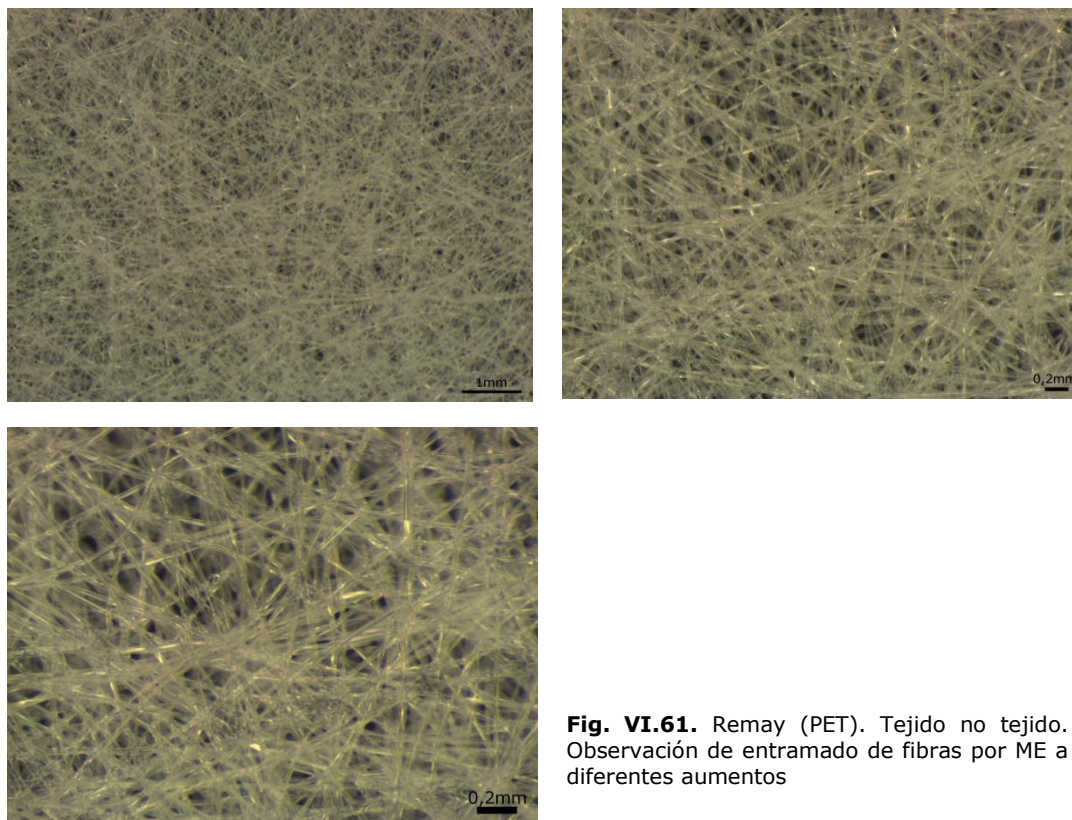


Fig. VI.61. Remay (PET). Tejido no tejido. Observación de entramado de fibras por ME a diferentes aumentos

²³ <http://www.goodfellow.com/S/Poliester-no-tejido-de-tipo-Reemay-espesor-0-2mm-Reforzado.html> [Acceso on line 3/04/2015]

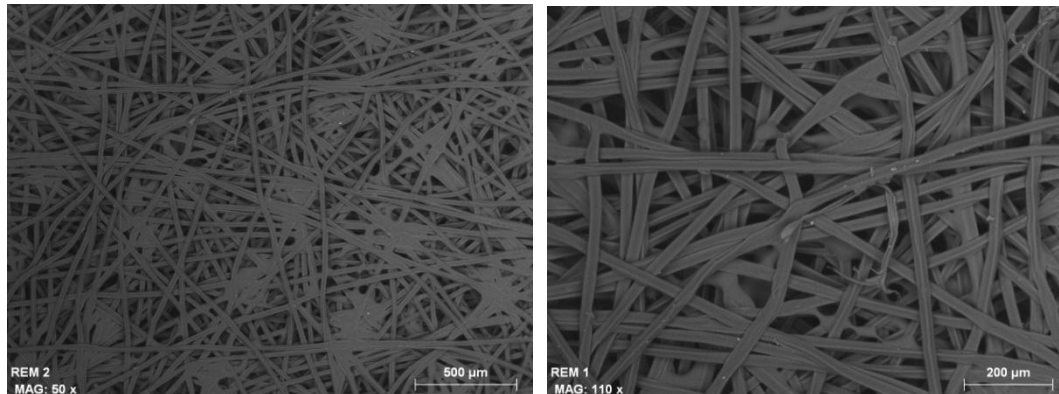


Fig. VI.62. Remay (PET). Tejido no tejido. Observación de entramado de fibras por SEM(SE)



Fig. VI.63. Documento gráfico colocado entre láminas de Remay e introducido en baño de lavado. Para llevar a cabo el proceso de limpieza se retira la lámina superior de Remay [Imagen cedida por el Archivo Cartográfico del Ejército. Centro Geográfico del Ejército]

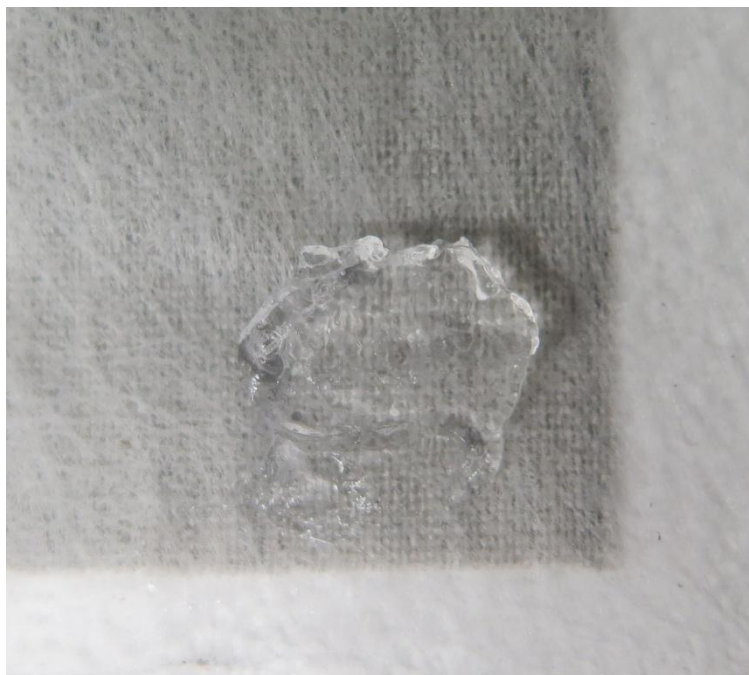


Fig. VI.64. Uso de Remay en tratamiento de limpieza con Laponite. El Remay actúa como capa intermedia entre la superficie que se desea limpiar y el gel de limpieza [Imagen cedida por María López Rey]



Fig. VI.65. Uso de Remay para forrar un bastidor: a) detalle del proceso en las esquinas del bastidor; b) resultado final. [Imagen cedida por María López Rey]

A su vez, el Melinex[®] es un material laminar transparente que puede ser procesado con diferentes espesores (12, 23, 75 y 100 μ m)²⁴. Se comercializa en forma de rollos de los que se va cortando la cantidad necesaria (Fig. VI.66). Asimismo, mediante el uso de selladoras (Fig. VI.67) se pueden elaborar fundas de protección para almacenamiento de documentos.²⁵

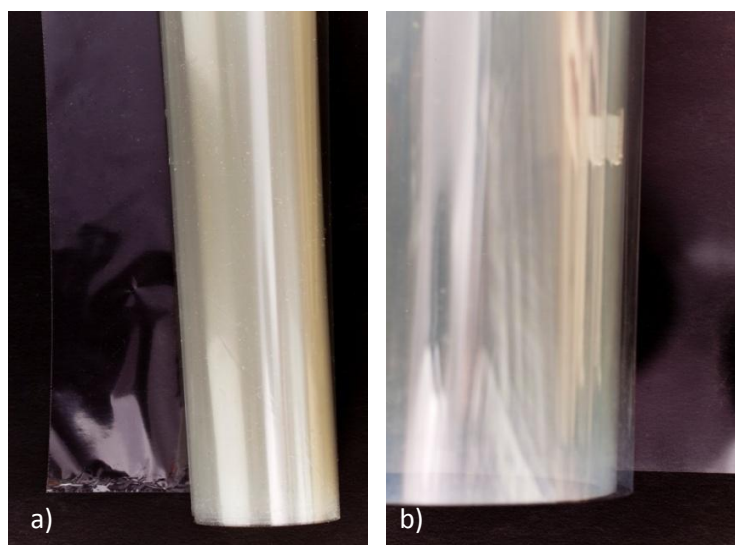


Fig. VI.66 Rollos de Melinex[®]: a) fino (12-23 μ m); b) grueso (75-100 μ m)



Fig.VI.67. Selladora para preparar fundas de Melinex[®] [Imagen cedida por el Archivo Cartográfico del Ejército. Centro Geográfico del Ejército]

²⁴ Información procedente de Productos de Conservación
<http://www.productosdeconservacion.com/nueva/es/papel/967-mylar-melinex-siliconado.html>
[Acceso on line 3/04/2015]

²⁵ La temperatura de fusión del PET es alrededor de 260°C.

Los usos del PET laminar están determinados por su grosor. Así el Melinex® grueso (75 y 100 μ m) se emplea como material protector o aislante, por ejemplo, en conservación de fotografía y documento gráfico (Figs.VI.68 - VI.70) y en otras aplicaciones (Figs.VI.71 - VI.73.) dónde también realiza funciones de protección. A su vez el de menor grosor (12 y 23 μ m) es empleado en tratamientos de restauración, por ejemplo, en procesos de sentado de color de superficies pictóricas, siendo usado como lámina intermedia en planchados con espátula (Figs. VI.74 y VI.75) y también como lámina retardadora de evaporación de disolvente (éste uso resulta útil en procesos de limpieza) (Fig. VI.76).

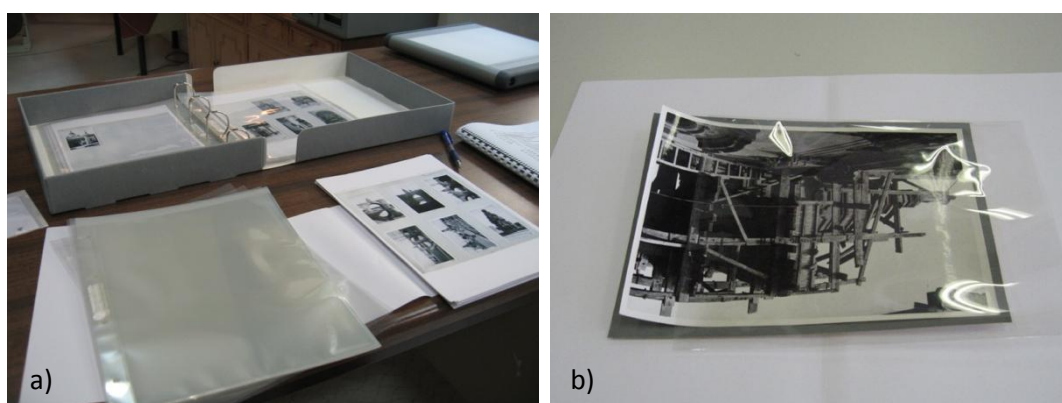


Fig.VI.68. a) Fundas de PET para archivar material fotográfico; b) fotografía sobre papel neutro calidad de archivo y protegida con lámina de Melinex® (grueso) [Imágenes cedidas por el IPCE]



Fig. VI.69. Dibujos y planos expuestos sobre papel neutro calidad de archivo y protegidos con lámina de Melinex® (grueso) [Imagen cedida por el IPCE]

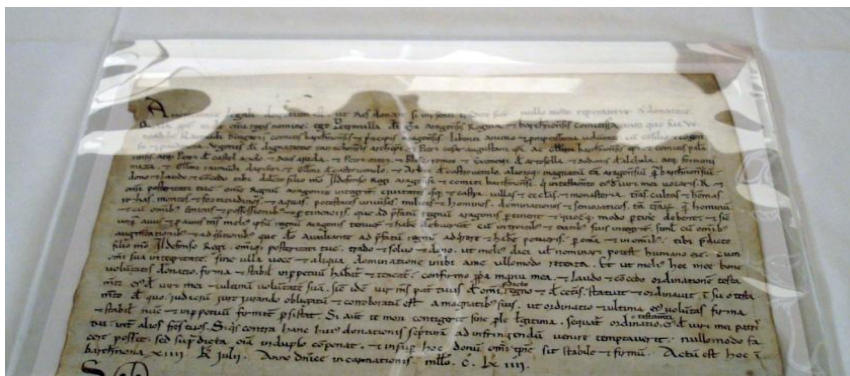


Fig.VI.70. Documento gráfico (texto manuscrito) introducido en funda de Melinex® (grueso)
[Imagen cedida por el IPCE]

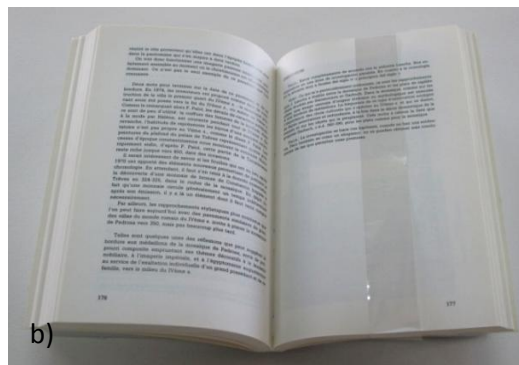


Fig.VI.71. a) Esquinas de Melinex® (grueso) para sujeción de documento; b) Libro con faja de sujeción de Melinex® (grueso) para su exposición [Imágenes cedidas por el IPCE]



Fig.VI.72. Planos enrollados y protegidos con Melinex® (grueso)
[Imagen cedida por el IPCE]

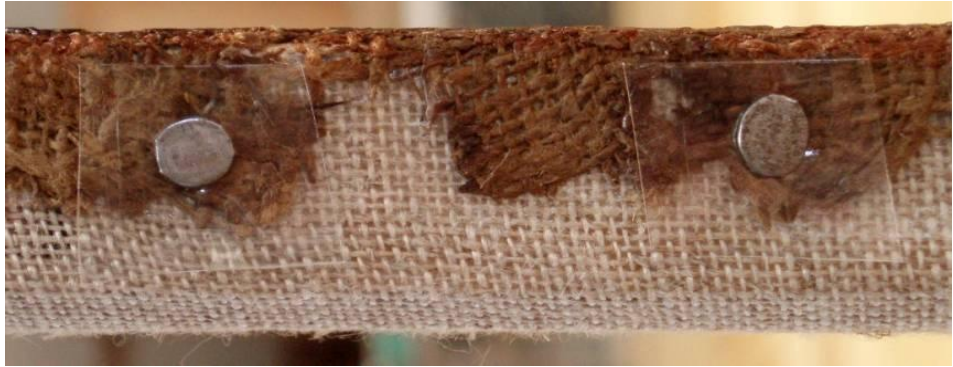


Fig. VI.73. Uso de Melinex® (grueso) como lámina aislante entre los bordes del lienzo y los clavos de sujeción al bastidor [Imagen cedida por el IPCE]



Fig. VI.74. Escultura policormada. Tratamiento de sentado de color. Empleo de Melinex® (fino) como lámina intermedia en el proceso de aplicación de calor mediante espátula térmica [Imagen cedida por el IPCE]



Fig. VI.75. Pieza volumétrica. Tratamiento de sentado de color. Empleo de Melinex® (fino) como lámina intermedia en el proceso de aplicación de calor mediante espátula térmica [Imagen cedida por el IPCE]



Fig. VI.76. Pintura de caballete. Tratamiento de sentado de color. Empleo de Melinex® (fino) como lámina intermedia en el proceso de aplicación de calor mediante espátula térmica [Imagen cedida por el IPCE]



Fig. VI.77. Tratamiento de limpieza sobre pintura de caballete. Uso de Melinex® fino (10µm) variedad siliconada. La lámina de Melinex® se coloca sobre el disolvente (o mezcla de disolventes) aplicado sobre la pintura para su limpieza [Imagen cedida por Silvia García Fernández-Villa]

Espectros FTIR-ATR

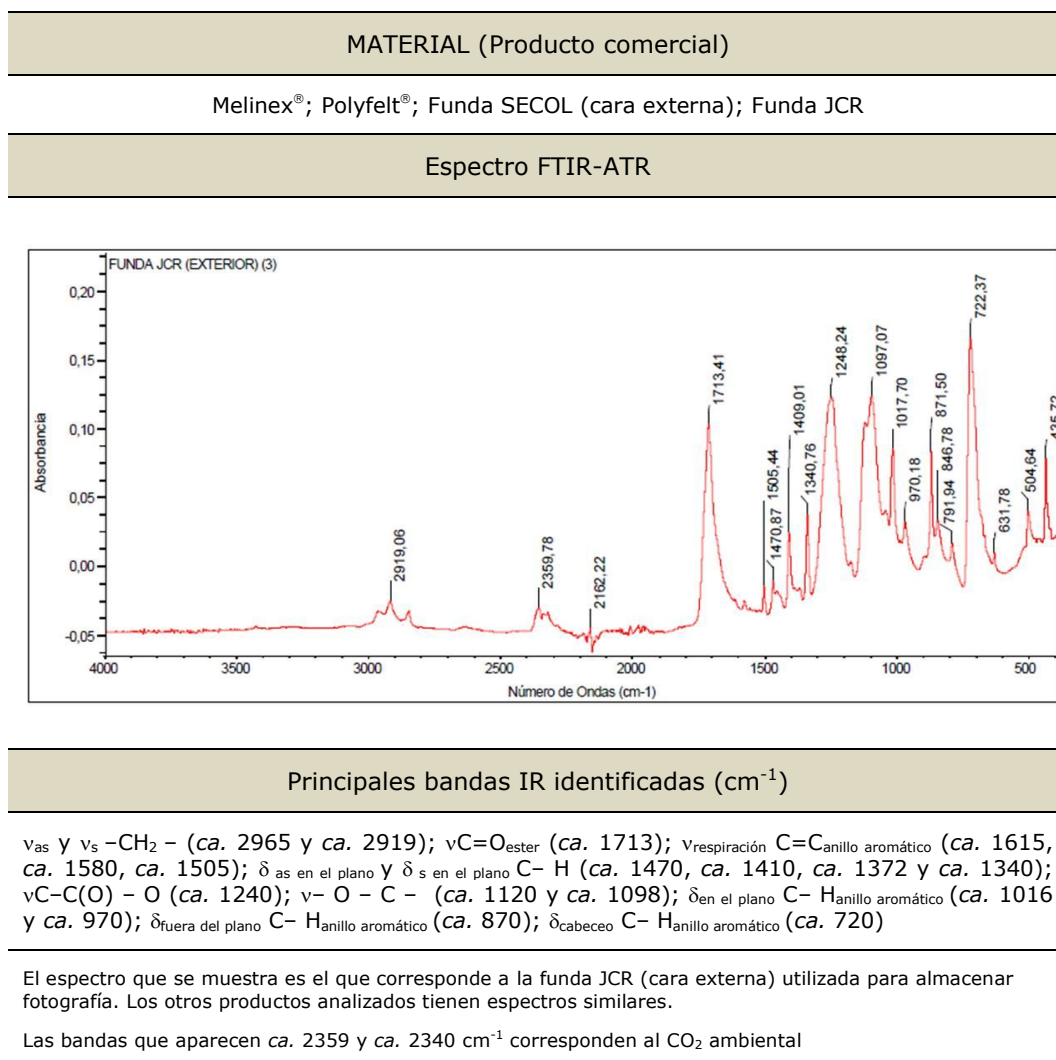
Los poliésteres proporcionan espectros más complejos que los resultantes de las poliolefinas, puesto que además de las bandas correspondientes a las uniones hidrocarbonadas, poseen las asociadas a los grupos funcionales que definen este tipo de polímero. Las bandas de vibración características del grupo éster $[R(Ar)-COO-R]$ son las siguientes: vibración de tensión del grupo carbonilo ($C=O$) ($\nu C=O$: 1750–1705 cm^{-1}); vibración de tensión asimétrica del grupo $[C-C(O)-O]$ [$\nu C-C(O)-O$: 1260–1250 cm^{-1}], en la que están implicados el carbono del radical alquilo (R) o arilo (Ar) unido al C del grupo carbonilo (CO) y el oxígeno unido mediante enlace sencillo a este mismo átomo de carbono y, por último, las bandas de vibración de tensión asimétrica de la unión $[-O-C-]$ ($\nu-O-C-$: 1130–1120 y 1100–1090 cm^{-1}).

Además, en el caso de los materiales analizados, al tratarse de un poliéster aromático, la presencia del anillo aromático es responsable de la identificación en el espectro de las frecuencias de vibración correspondientes a las uniones $C=C$ y $C-H$, ambas asociadas al anillo aromático. Estas bandas son las vibraciones de tensión del doble enlace $\nu C=C$ (1615, 1580 y 1505 cm^{-1}), $\delta_{en\ el\ plano}$ de la unión $C-H_{anillo\ aromático}$ (1016 y 970 cm^{-1}), $\delta_{fuera\ del\ plano}$ $C-H_{anillo\ aromático}$ (870 cm^{-1}) y $\delta_{cabeceo}$ $C-H_{anillo\ aromático}$ (720 cm^{-1}). El espectro FTIR-ATR de los materiales estudiados y la asignación de las correspondientes bandas quedan recogidos en la Tabla VI 19.

La presencia de grupos polares en la estructura del PET es responsable de tener una mayor atracción electrostática que la que presentan los materiales poliolefínicos, tales como el PE. Esto repercute, a su vez, en su constante dieléctrica (ϵ), cuyo valor es de $3,0\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$ y $2,3\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$, respectivamente (Véase apartado IV.2.8, Tabla IV.9). Hay que señalar que cuanto mayor es este valor, mayor será su capacidad de atracción de partículas de pequeño tamaño, como partículas de polvo, pigmentos, etc.

Estas diferencias deben ser consideradas en el caso de materiales como las fundas JCR y SECOL, ambas utilizadas como fundas de archivo fotográfico para el almacenamiento de negativos e imágenes fotográficas. La primera es de PET y la segunda es un material compuesto bicapa, cuya cara interna es de HDPE (Véase Tabla VI.9) y la externa de PET. Según lo indicado en el apartado anterior, la funda SECOL es más adecuada para su uso en el campo de la conservación puesto que la cara interna, en contacto directo con la obra, tiene menor constante dieléctrica y, por tanto, menor atracción electrostática y no hay riesgo de que atraiga partículas de la superficie de los negativos o fotografías.

Tabla VI.19. Espectro FTIR-ATR de materiales de poli(etilentereftalato) (PET) y asignación de bandas



Pirólisis-Cromatografía de gases-espectrometría de masas

Los pirogramas de los materiales investigados confirman los resultados obtenidos por espectroscopia FTIR-ATR. La Tabla VI.20 muestra el resultado correspondiente a los materiales constituidos únicamente por PET, mientras que la Tabla VI.21 corresponde a la funda SECOL, material laminar bicapa en el que se detectan los iones asociados a la pirólisis del poli(etileno tereftalato) y del poli(etileno).

Tabla VI.20. Pirograma y tabla con iones m/z más probables del poli(etilen tereftalato)

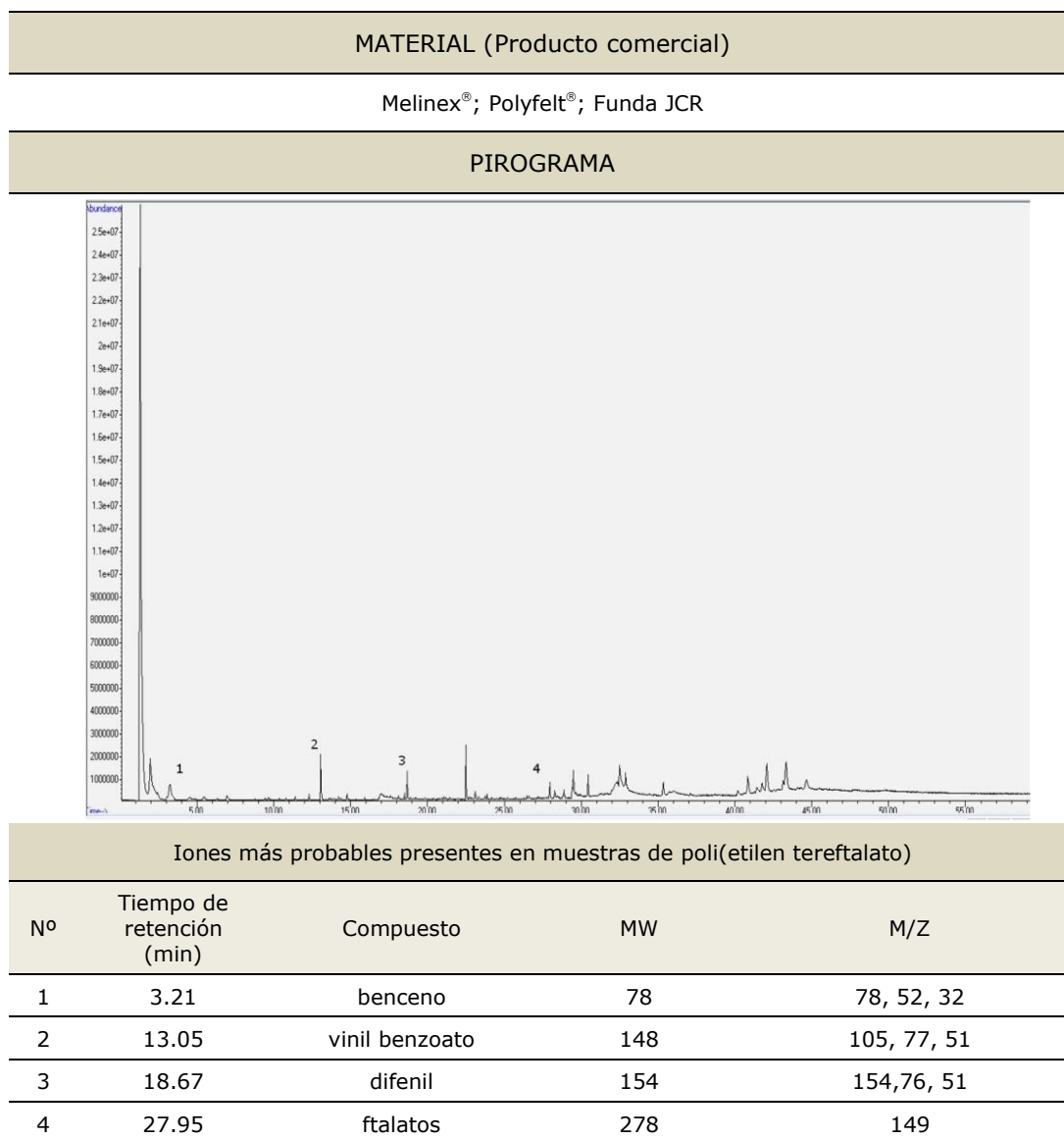
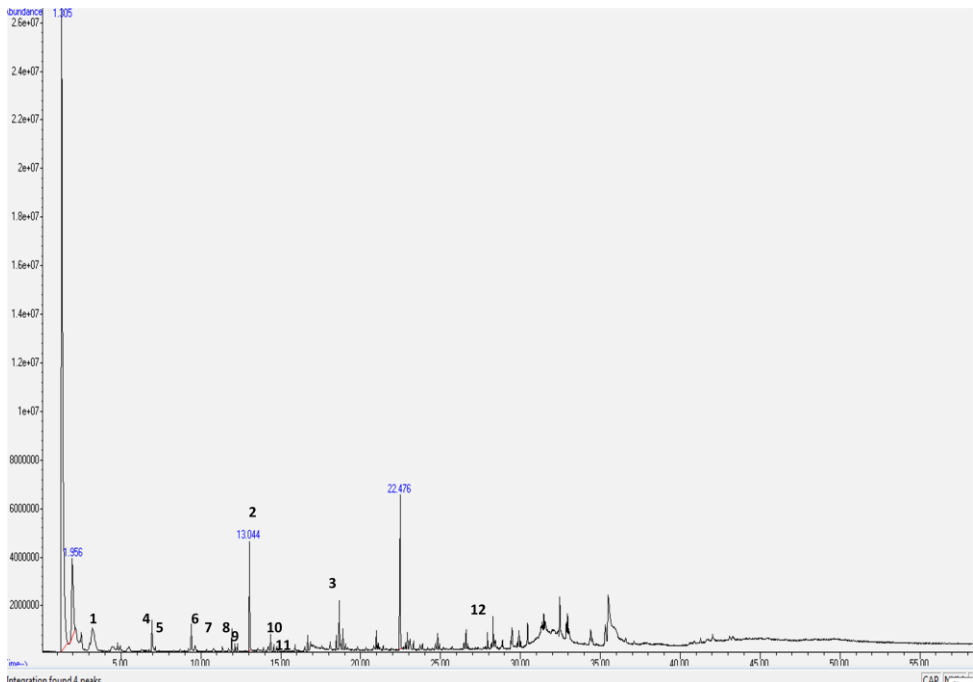


Tabla VI.21. Pirograma y tabla con iones m/z más probables de las fundas SECOL

MATERIAL (Producto comercial)				
Funda SECOL. Material bicapa: HDPE (cara interna) y PET (cara externa)				
PIROGRAMA				
				
Iones más probables presentes en muestra de material compuesto: poli(etileno) de alta densidad (HDPE) y poli(etilen tereftalato) (PET)				
Nº	Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	M/Z
1	3.21	benceno	78	78,52,32
2	13.05	vinil benzoato	148	105,77,51
3	18.67	difenil	154	154,76,51
4	6.94	noneno	126	-
5	7.14	nonano	128	57,43,85,71,127
6	9.46	deceno	140	70,41,83,97,111,140
7	9.63	decano	142	57,43,71,85,142
8	11.93	undeceno	154	55,70,41,83,97,154
9	12.15	undecano	156	57,43,71,85,156
10	14.37	dodeceno	168	55,41,69,83,97,29,168
11	14.57	dodecano	170	57,43,71,85,170
12	27.93	Ftalatos	334	149,57,104

Análisis térmicos. TGA (DTGA) y DSC

El análisis TGA (Tabla VI. 22) del PET (Melynex®, Polyfelt® y funda JCR®) demuestra que su descomposición transcurre a través de varias etapas. La primera está perfectamente definida, se inicia a la temperatura de 380°C y finaliza a 519 °C; la velocidad máxima de descomposición tiene lugar a 428,33°C. Al final de esta etapa se ha producido la descomposición de aproximadamente el 77,4% de la masa de la muestra. El 22,6% restante corresponde a los productos generados en el proceso de descomposición del PET, mayoritariamente, estructuras aromáticas inestables que necesitan mayor temperatura para su descomposición. Esta se produce en la segunda y tercera etapa del proceso, estando ambas poco diferenciadas entre sí.

En la curva DSC (Tabla VI 23) se registra una sola transición térmica (endotérmica) que presenta un mínimo a la temperatura de 257,39°C, valor que corresponde a la temperatura de fusión del PET. El calor de fusión es de 578,33mJ y el calor de fusión normalizado es $\Delta H_n = 48,80 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Por tanto, aplicando la ecuación V.5, el porcentaje de cristalinidad es del 34,86%.

La funda SECOL, como ya se ha indicado, es material compuesto multicapa. Consta de dos láminas perfectamente adheridas que no han podido ser separadas para realizar los análisis térmicos. Como se ha constatado por espectroscopia FTIR-ATR la capa interna de la funda SECOL es de HDPE y la externa es de PET. En el diagrama resultante del análisis por TGA (Tabla VI.24) se observan las temperaturas de descomposición relacionadas con estos dos polímeros. Se observan los tres picos asociados a las tres etapas de descomposición del PET y cuyos valores de temperatura de descomposición (434, 608 y 681°C) son similares a los detectados en el caso de la funda JCR (Véase Tabla.VI.22). Asimismo, se aprecia un pico a aproximadamente, 470°C que corresponden al HDPE.

En el caso de materiales compuestos, como por ejemplo en la funda SECOL, el análisis TGA es de gran utilidad para determinar el porcentaje de cada componente, que, en este caso, es del 57,21% de PET y un 42,29% de HDPE.

El análisis DSC de la funda SECOL se muestra en la Tabla VI.25. Aparecen dos transiciones térmicas, ambas endotérmicas, una correspondiente al PET y otra al HDPE. La cristalinidad de este material compuesto vendrá determinada por la presencia de HDPE, por lo tanto analizando el primer pico que aparece a 114,68°C y

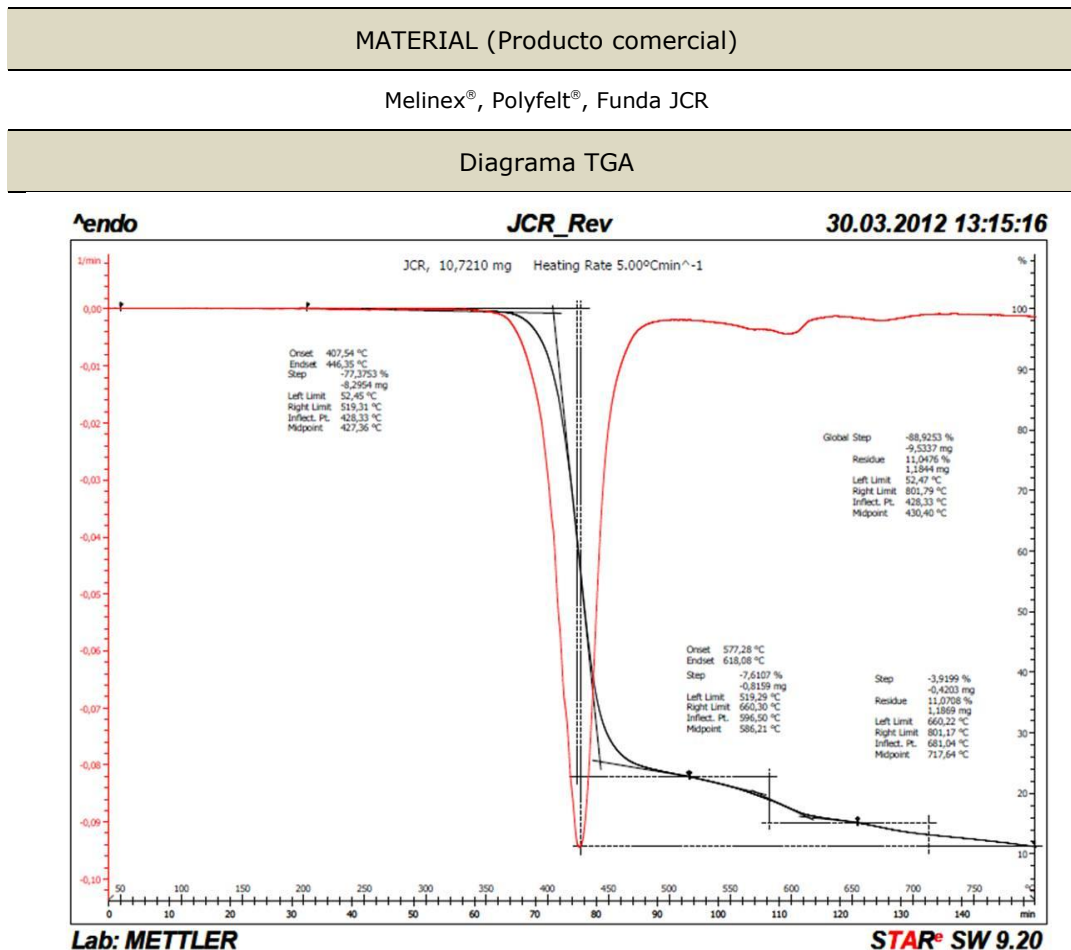
corresponde a la temperatura de fusión del HDPE, se determina que el calor implicado en esta transición (582,10mJ) es el calor de fusión, cuyo valor normalizado es de $\Delta H_n = 52,96 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. A partir de estos valores experimentales y teniendo en cuenta el valor del calor latente de fusión del HDPE cristalino ($293 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) y el porcentaje de este polímero en la muestra analizada (42,29%) se deduce que su porcentaje de cristalinidad es del 48,5%, siendo este valor ligeramente superior al del LDPE presente en los materiales estudiados (valores que se encuentran entre 40-45%, en concreto el Cellaire® tiene un grado de cristalinidad de 44,42%²⁶), pero más bajo de lo esperado para un HDPE.

De manera general, la cristalinidad del poli (etileno) de baja densidad es menor que el de alta, debido a las ramificaciones presentes en el primero. Asimismo, cuanto mayor es la cristalinidad mayor es su resistencia pero menor su transparencia.

Sin embargo, teniendo en cuenta que la función principal de la funda SECOL es albergar material fotográfico y que se permita su visualización sin extraerlo, resulta una ventaja que el material sea transparente. En este sentido su baja cristalinidad es una ventaja.

²⁶ Valores de porcentaje de cristalinidad explicados en el apartado VI. 3. 1. Poliolefinas

Tabla VI.22. Análisis TGA de materiales de poli(etilen tereftalato) (PET).

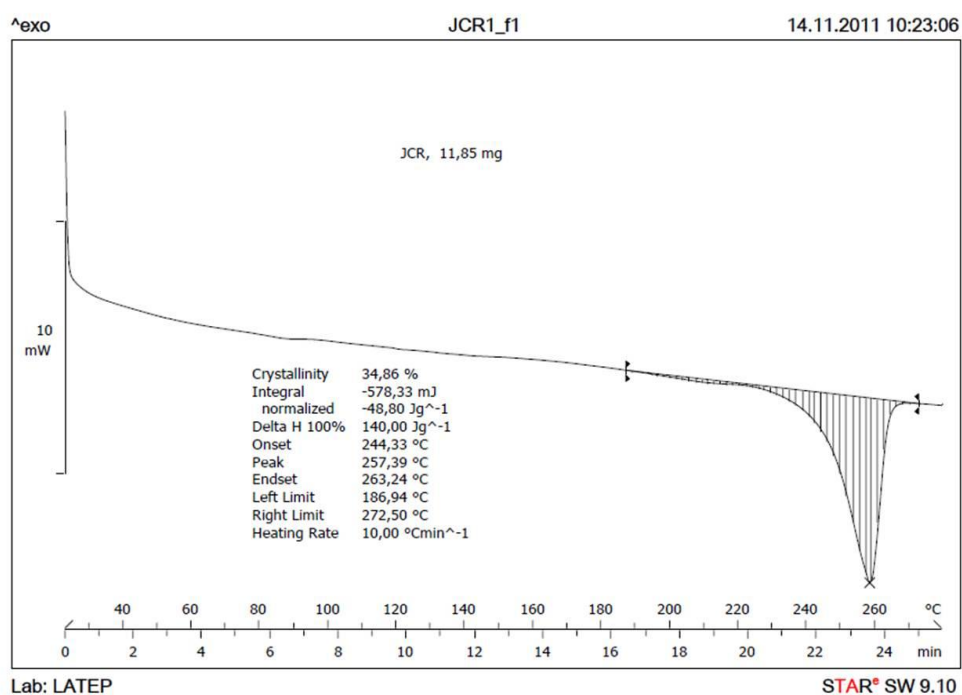


Temperatura punto de inflexión: Etapa 1 (428,33°C); Etapa 2 (596,50°C); Etapa 3 (681,04°C)

La curva TGA que se muestra es la que corresponde la funda JCR. Los otros productos analizados tienen diagramas similares.

Tabla VI. 23. Análisis de DSC de materiales de poli(etilen tereftalato) (PET).

MATERIAL (Producto comercial)
Melinex [®] , Polyfelt [®] , Funda JCR
Diagrama DSC

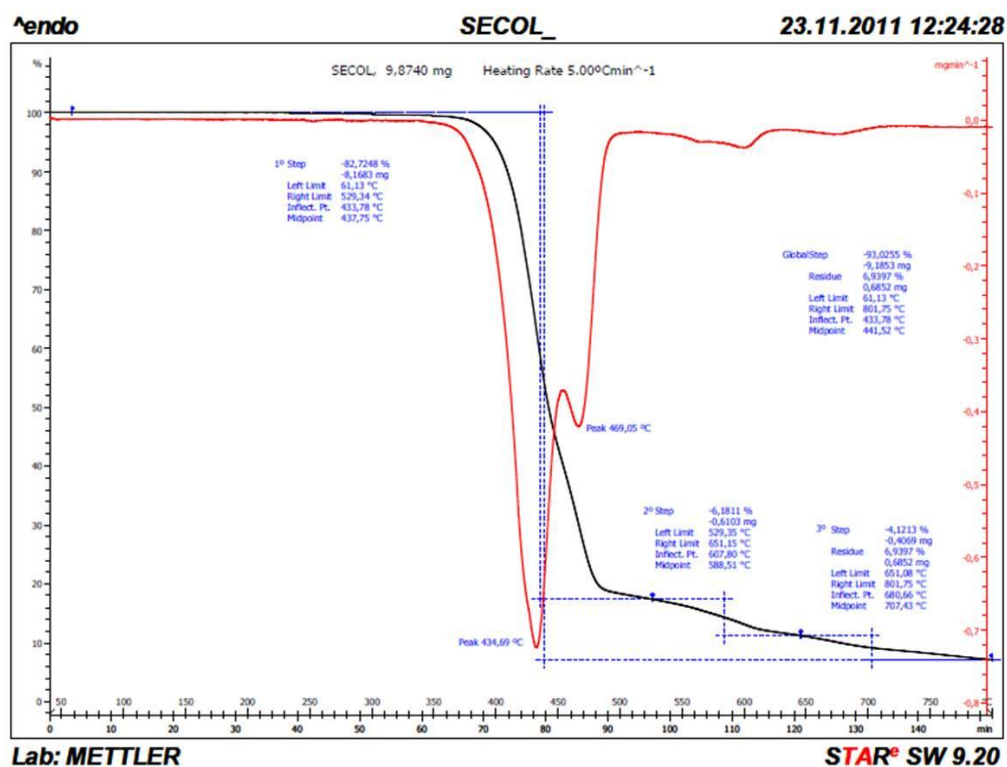


Porcentaje de cristalinidad: 34,86%

La curva DSC que se muestra es el que corresponde a la funda JCR. Los demás materiales presentan curvas similares

Tabla VI.24. Análisis TGA de material compuesto bicapa de poli(etilen tereftalato) (PET) y poli(etileno de alta densidad) (HDPE).

MATERIAL (Producto comercial)
Funda SECOL
Diagrama TGA

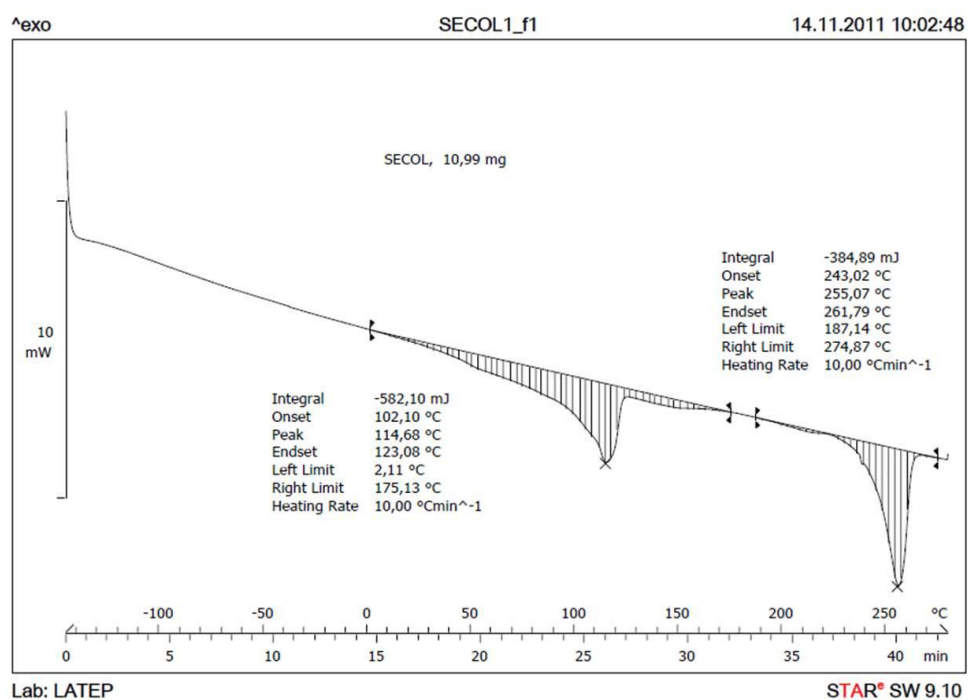


Picos correspondientes a las etapas de descomposición del PET. Temperaturas puntos de inflexión: Etapa 1 (433,84°C); Etapa 2 607,80°C); Etapa 3 (680,66°C).

Pico correspondiente a la descomposición del HDPE. Temperatura de punto de inflexión (469,05°C).

Tabla VI.25. Análisis DSC de material compuesto bicapa de poli(etilen tereftalato) (PET) y poli(etileno de alta densidad) (HDPE).

MATERIAL (Producto comercial)
Funda SECOL
Diagrama DSC



La cristalinidad de este material viene determinada por la presencia de HDPE.

Porcentaje de cristalinidad HDPE: 48,5%

Ensayos de Tracción

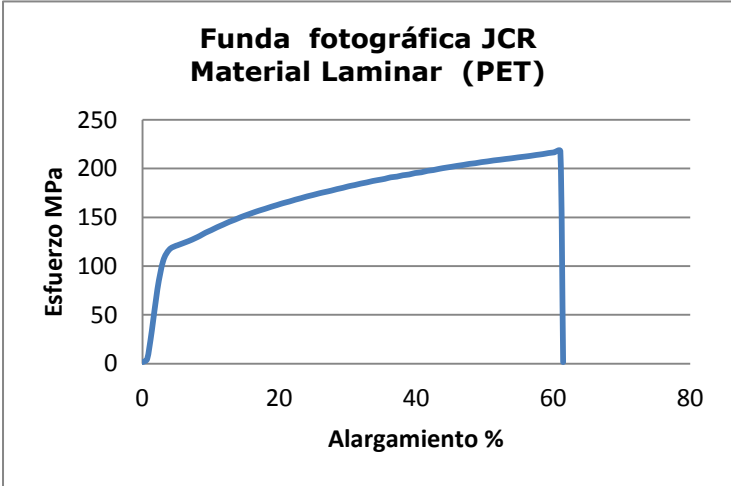
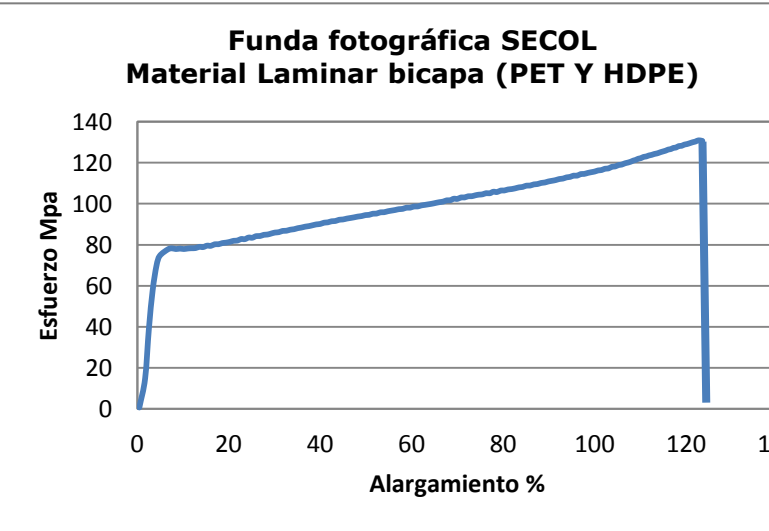
Los resultados de los ensayos de tracción de las fundas de fotografía SECOL (material compuesto bicapa de PET y HDPE) y JCR (PET) indican que ambos son materiales resistentes y con comportamiento elástico, además, ambos presentan punto de fluencia definido (Tabla VI.26).

En los diagramas que se muestran en la Tabla VI.26 se aprecia que en la primera parte del ensayo, ambos materiales tienen un comportamiento plástico. El esfuerzo de fluencia de la funda SECOL es de 70MPa, mientras que el de la funda JCR es más elevado, 120MPa; en ambos casos la deformación en este punto es similar, alrededor del 4% de alargamiento. Sin embargo, el comportamiento en la zona elástica es muy diferente. Así, el esfuerzo de rotura de la funda SECOL es de $126,65 \pm 4,06$ MPa mientras que el de la JCR es mucho más elevada ($215,53 \pm 15,76$ MPa). Por el contrario el alargamiento de rotura de la funda SECOL es de $123,04 \pm 6,67$ MPa mientras que la de la JCR es mucho más bajo ($62,21 \pm 4,75\%$).

Esta diferencia de comportamiento se aprecia con más claridad en la figura VI.78 y pone de manifiesto que si bien la deformación (alargamiento) de ambos materiales es similar en la zona de comportamiento plástico, una vez superado el punto de fluencia, el SECOL es mucho más elástico, mientras que la funda JCR es mucho más resistente y menos elástica. Estas diferencias tienen relación con la composición de estos materiales y resulta evidente que la existencia de una lámina de HDPE en la funda SECOL es responsable de la mayor elasticidad y menor resistencia de este material.

Sin embargo, a pesar de la resistencia de la funda JCR, resulta más recomendable el empleo de la funda SECOL en el campo de la conservación y restauración de material fotográfico. La razón de esta preferencia ya ha sido explicada y tiene relación con la menor constante dieléctrica del PE compone la cara interna de la funda SECOL y, en consecuencia su menor atracción electrostática de partículas de pequeño tamaño.

Tabla IV.26. Ensayo de Tracción de material laminar de poli(etileno tereftalato) (funda JCR) y de material laminar compuesto bicapa de poli(etileno tereftalato) (PET) y de poli(etileno) de alta densidad (HDPE) (Funda SECOL)

Esfuerzo (σ) vs Deformación (alargamiento) (δ)		σ_{rotura}	δ_{rotura}
<p>Funda fotográfica JCR Material Laminar (PET)</p> 		215,53 ±15,76	62,21 ±4,75
<p>Funda fotográfica SECOL Material Laminar bicapa (PET Y HDPE)</p> 		126,65 ±4,06	123,04 ±6,67
<p>Comportamiento en punto de fluencia. Funda SECOL: σ_{fluencia}=70MPa; δ_{fluencia}=4%; Funda JCR: σ_{fluencia}=120MPa; δ_{fluencia}=4%</p>			
<p>Condiciones de ensayo: anchura de probeta: 10mm; distancia entre mordazas: 100mm; frecuencia de muestreo: 10Hz; velocidad inicial: 500 mm·min⁻¹</p>			
<p>Parámetros relevantes: σ_{fluencia}: esfuerzo punto de fluencia (MPa); δ_{fluencia}: alargamiento punto de fluencia (%); σ_{rotura}: esfuerzo de rotura (MPa); δ_{rotura}: Alargamiento a la rotura (%).</p>			

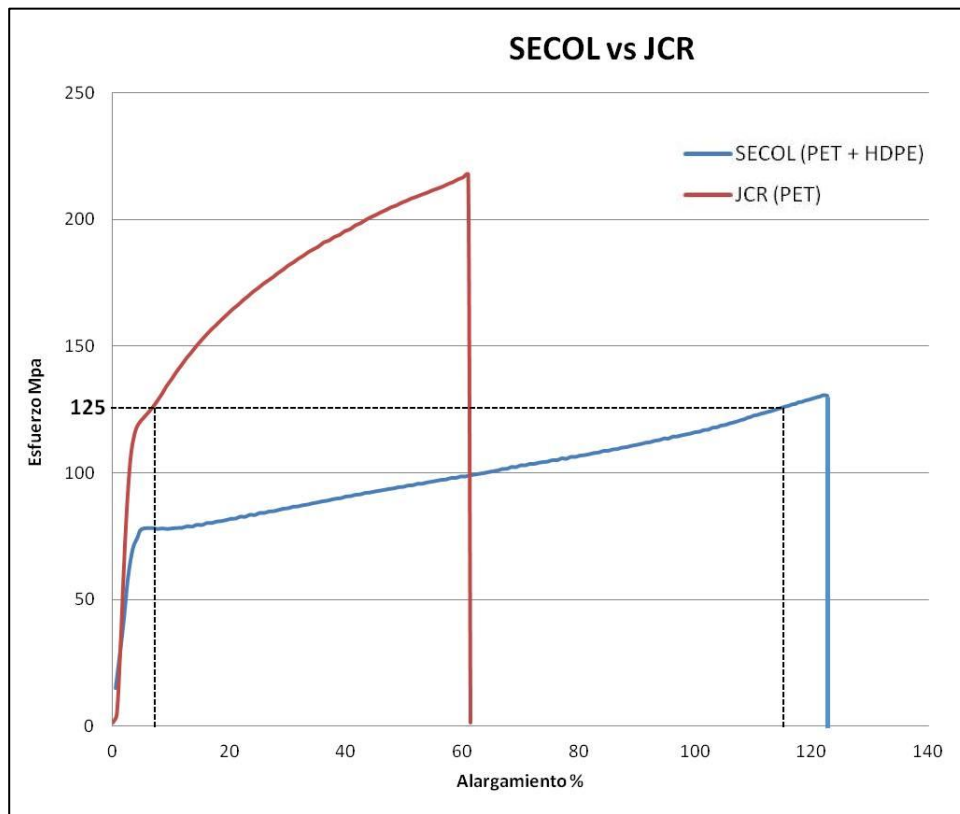


Fig. VI.78. Diagramas Esfuerzo-Deformación. Comparación funda JCR y funda SECOL

VI.3.3. POLIACRILATOS

Los poliacrilatos derivan de los acrilatos, monómeros que pertenecen al grupo de los monómeros vinílicos $[CH_2=CHY]$. Estos esteres se obtienen por reacción del ácido acrílico $[CH_2=CH-C(O)-OH]$ con un alcohol $(R-OH)$; según la naturaleza de éste se tienen diferentes ésteres alquílicos. Los más comunes son: acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo, de los que se obtienen los correspondientes poliacrilatos siguiendo un proceso de polimerización en cadena.

Los metacrilatos poseen un grupo metilo $(-CH_3)$ enlazado a un carbono del doble enlace $(C\alpha)$. A partir de estos monómeros se obtienen los polimetacrilatos; uno de los más importantes es el poli(metacrilato de metilo).

En la figura VI.79, se muestra la estructura general de los acrilatos y metacrilatos y los polímeros resultantes de su polimerización en cadena (poliacrilatos y polimetacrilatos)

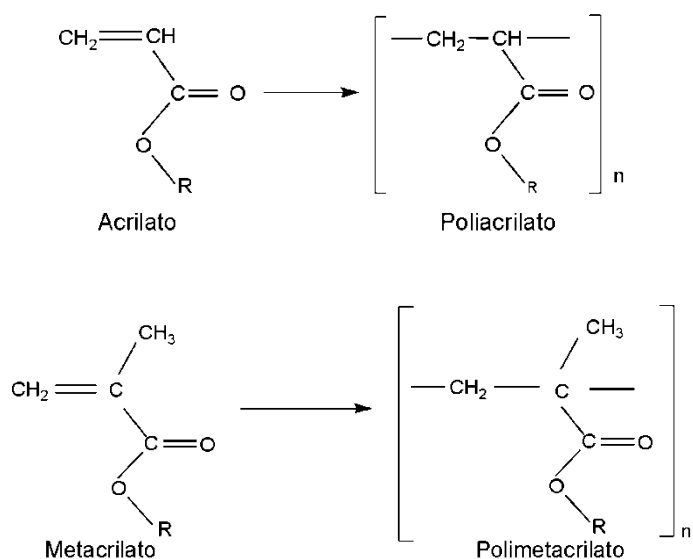


Fig. VI.79. Poliacrilato, polimetacrilato y monómeros de partida.

Los ésteres obtenidos por reacción de los ácidos acrílico y metacrílico con alcoholes ligeros, proporcionan polímeros de mayor dureza y rigidez que los ésteres procedentes de alcoholes con mayor longitud de cadena carbonada; en este caso, el producto obtenido es más blando y ceroso.²⁷ Asimismo, de manera general, los polimetacrilatos presentan mayor rigidez y dureza que los poliacrilatos.²⁸

Los poliacrilatos, polimetacrilatos y sus correspondientes copolímeros se caracterizan por su gran estabilidad química y solubilidad en una amplia variedad de disolventes orgánicos (hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, entre otros) (Véase Tabla IV.8). Proporcionan materiales de una gran variedad de prestaciones, por ejemplo, el poli(metacrilato de metilo) es un plástico transparente de elevada dureza y rigidez, mientras que el poli(acrilato de butilo) es un polímero muy blando con una adhesividad residual permanente. No experimentan reacciones de entrecruzamiento y procesos oxidativos con el envejecimiento, por lo que su amarilleamiento es prácticamente nulo [PERIS, 2007].

Debido a estas características tienen un amplio uso en Conservación y Restauración, siendo utilizados como barnices, aglutinantes, consolidantes, adhesivos y soportes [HORIE, 1994: 103-112]. Los materiales estudiados en esta investigación

²⁷ La longitud de los grupos laterales afecta al valor de la Tg del polímero, siendo ésta más baja cuanto mayor sea la longitud de aquélla (Véase apartado IV.2.4.2 y Fig.IV.40).

²⁸ Este comportamiento es debido a la presencia de un grupo metilo en el C α del grupo vinilo.

han sido un adhesivo de sellado por calor, Archibond® sin soporte y un adhesivo sensible a la presión, la cinta Tyveck® 2060B. (Fig.VI. 80)

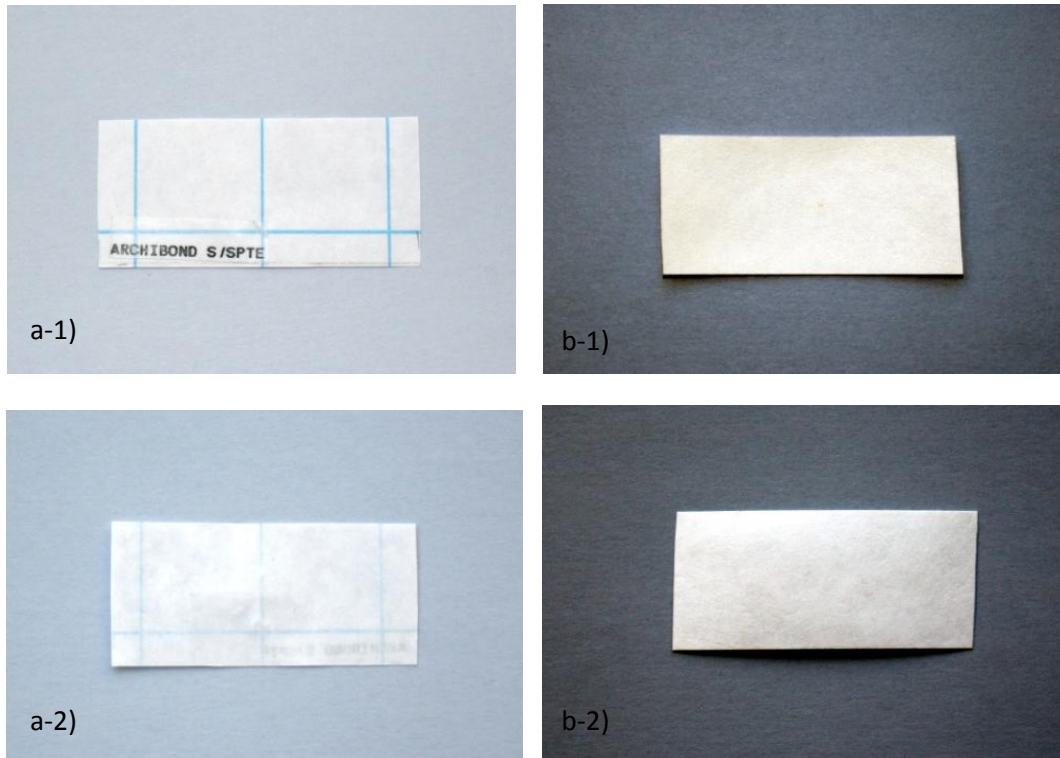


Fig. VI.80. Materiales poliacrílicos estudiados: a) Archibond sin soporte: a-1) soporte de papel siliconado; a-2) lamina de adhesivo sobre el soporte; b) cinta Tyveck® 2060B. El adhesivo sensible a la presión (PSA) se encuentra entre: b-1): soporte plástico temporal y b-2) soporte fibroso permanente

Análisis morfológico

Existen en el mercado tres variedades de Archibond®: Archibond® tissue, el Archibond® sin soporte, y el que podríamos clasificar como Archibond® tela, pero que es conocido como Archival tela; todos ellos son fabricados por Archival Aids²⁹ (Fig. VI.81). El primero es un tejido de tissue elaborado con fibra de Manila³⁰, pulverizada con un

²⁹ <http://www.archivalaids.com/> [Acceso on line 5/04/2015]

³⁰ La fibra de manila se extrae de la vaina de las hojas que rodean el tronco de la planta de abacá (*Musa textilis*), pariente cercana de la banana, nativa de Filipinas y ampliamente distribuida en los trópicos húmedos. Su contenido en lignina está por encima del 15% y se caracteriza por su gran resistencia mecánica, flotabilidad, resistencia al daño por agua salada, y por su longitud (superior a 3 metros) [<http://www.naturalfibres2009.org/es/fibras/abaca.html>] [Acceso on line 5/04/2015]

adhesivo acrílico y con una densidad o gramaje de $8,5\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. El Archibond® sin soporte es una lámina de $18\mu\text{m}$ de grosor del mismo tipo de adhesivo que se presenta aplicada sobre un papel siliconado antiadherente. El Archival tela es una tela de algodón (100%) recubierta de una capa de Archibond. Las tres variedades se utilizan sobre papel y tejidos mediante la aplicación de calor ($80 - 90^{\circ}\text{C}$) y presión. En esta investigación se ha estudiado el Archibond® sin soporte.

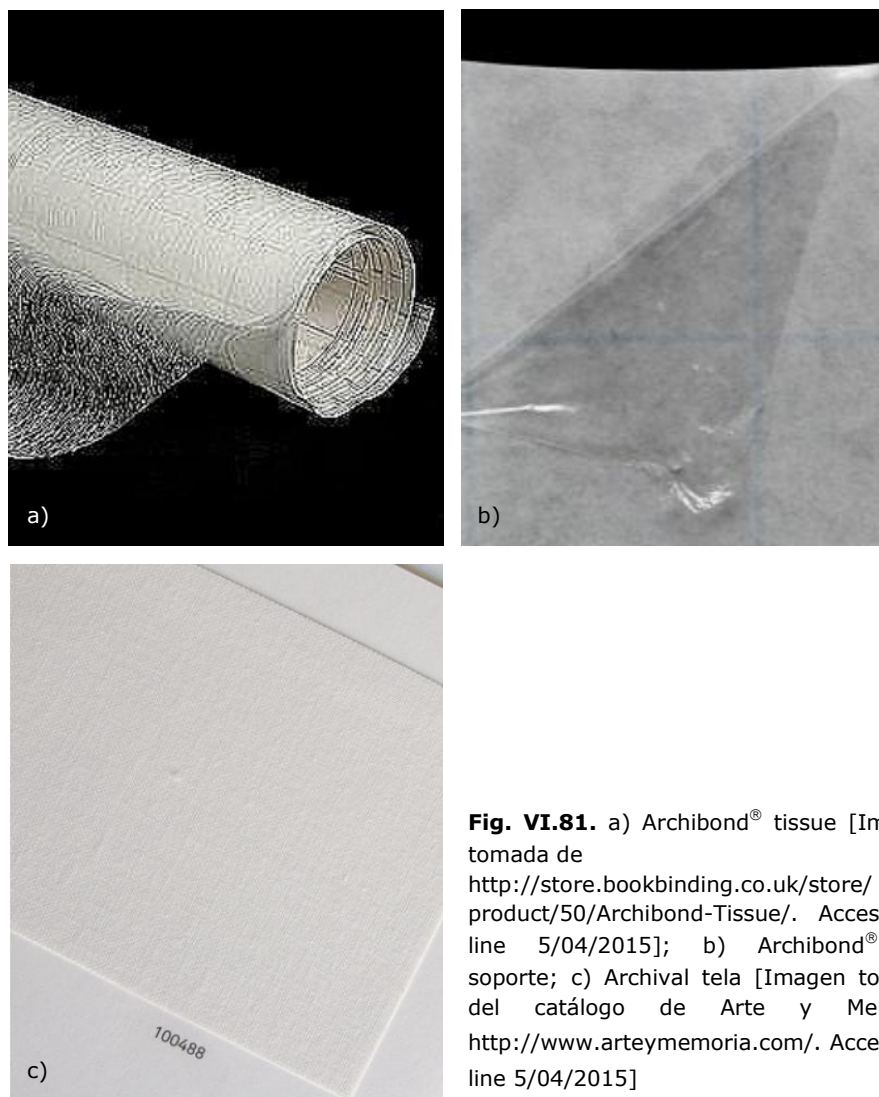


Fig. VI.81. a) Archibond® tissue [Imagen tomada de <http://store.bookbinding.co.uk/store/product/50/Archibond-Tissue/>. Acceso on line 5/04/2015]; b) Archibond® sin soporte; c) Archival tela [Imagen tomada del catálogo de Arte y Memoria <http://www.arteymemoria.com/>. Acceso on line 5/04/2015]

La figura VI.82 corresponde a la cinta Tyvek® 2060B. El adhesivo sensible a la presión (PSA) se encuentra aplicado sobre un soporte permanente de estructura fibrosa, estando ambos perfectamente adheridos; por tanto, se trata de un material

compuesto bicapa. El conjunto se presenta sobre un soporte plástico temporal del que se separa en el momento de su uso. En la Figura VI.82b, se pueden observar las fibrillas del soporte permanente sobre las que se encuentra depositado el adhesivo.

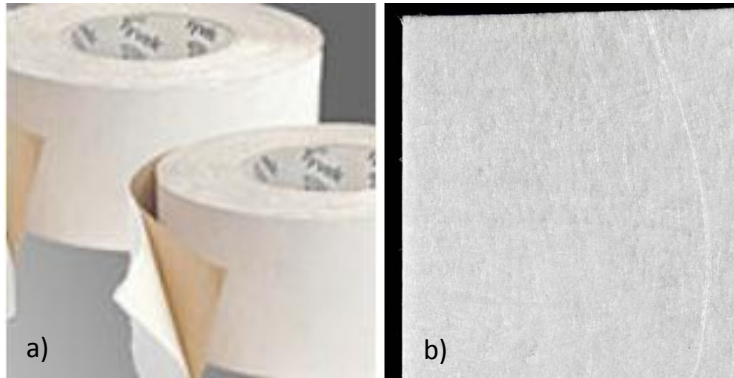


Fig.VI.82. a) Rollo de cinta Tyvek® [Imagen tomada de <http://www.archiexpo.es/fabricante-arquitectura-design/cinta-estanqueidad-34467.html> (Acceso on line 5/04/2015)]; b) Cinta Tyvek®, detalle en el que se aprecia el adhesivo sobre el soporte fibroso

En la actualidad Dupont fabrica una gran variedad de membranas y cintas Tyvek®, con distintos materiales adhesivos y aplicaciones muy variadas, especialmente en el sector de la construcción. La cinta Tyvek® utilizada en el ámbito de Conservación y Restauración es de color blanco y el adhesivo de base acrílica está sobre una de las caras (Tyvek® 2060B). A nivel industrial se utiliza para sellar juntas y solapes y mejorar el aislamiento alrededor de fisuras, canalizaciones y ventanas de las cubiertas y fachadas.

La principal aplicación en Conservación y Restauración es como revestimiento de cajas de embalaje y transporte, material para sistemas de montaje (bisagras de passe partout, lomos de carpetas...). También tiene interés en restauración de libros. Asimismo, el Archibond® se emplea en procesos de laminación y montaje de manuscritos, documentos, obra gráfica, abanicos (el área del país) y telas de encuadernación. En la figura VI.83 se muestran ejemplos de uso de estos materiales, incluyendo las distintas variedades de Archibond®.

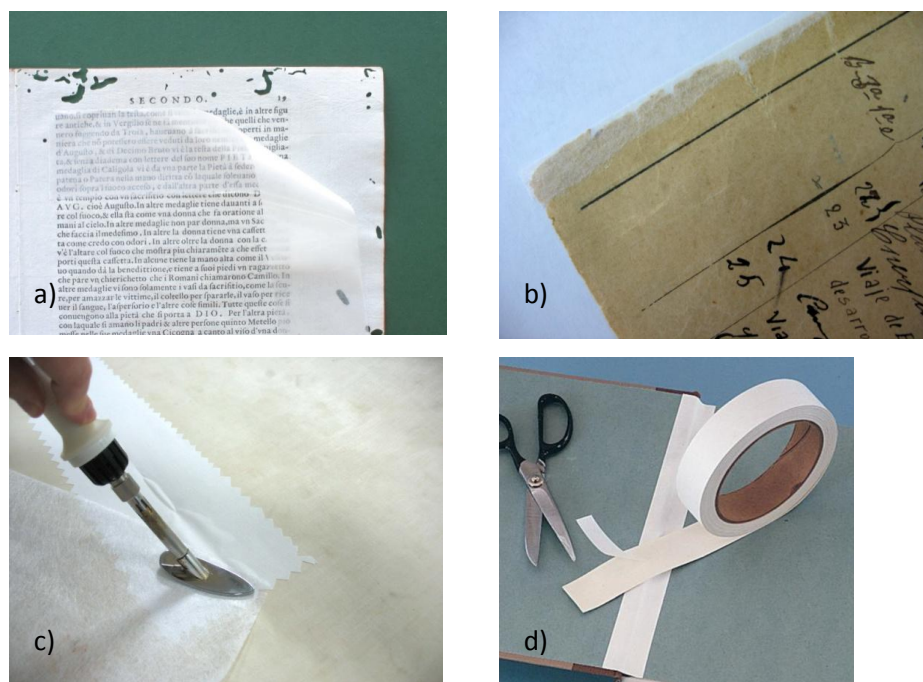


Fig. VI.83. Diversas imágenes con ejemplos de uso del Archibond® en tratamientos de restauración de documento gráfico. Imágenes cedidas por el Archivo Cartográfico del CGE: a) Archibond® sin soporte; b) Archibond® tissue; c) Archival tela (se ha utilizado Remay como lámina intermedia entre el Archival tela y la espátula térmica); d) Ejemplo de uso de la cinta Tyvek® 2060B.

Espectros FTIR-ATR

Según la información existente, el Archibond® sin soporte es un copolímero poli(acrilato de metilo-metacrilato de etilo) (PMA-PEMA), cuya composición coincide con la que corresponde a la resina Paraloid B-72. Las estructuras de ambos comonómeros se muestran en la figura VI.84.

Para llevar a cabo el análisis por espectroscopía FTIR-ATR del Archibond®, la lámina adhesiva fue previamente separada del soporte del papel siliconado. El espectro obtenido se muestra en la Tabla VI.26.y en la Fig.VI.85 su comparación con el espectro de referencia del Paraloid B-72, mostrando ambos una clara correspondencia. El Paraloid B-72 es el nombre comercial de un copolímero poli(metacrilato de etilo-acrilato de metilo) (PEMA-PMA), muy utilizado en tratamientos de restauración como recubrimiento, consolidante y adhesivo.

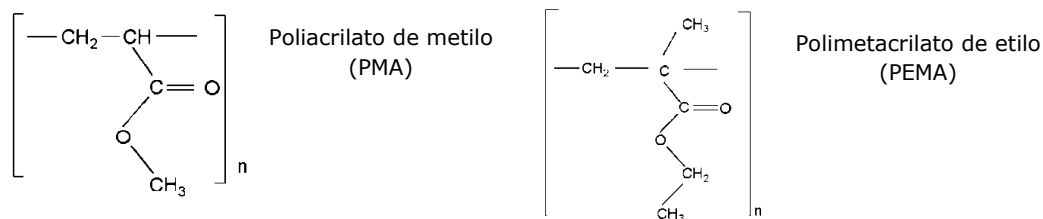
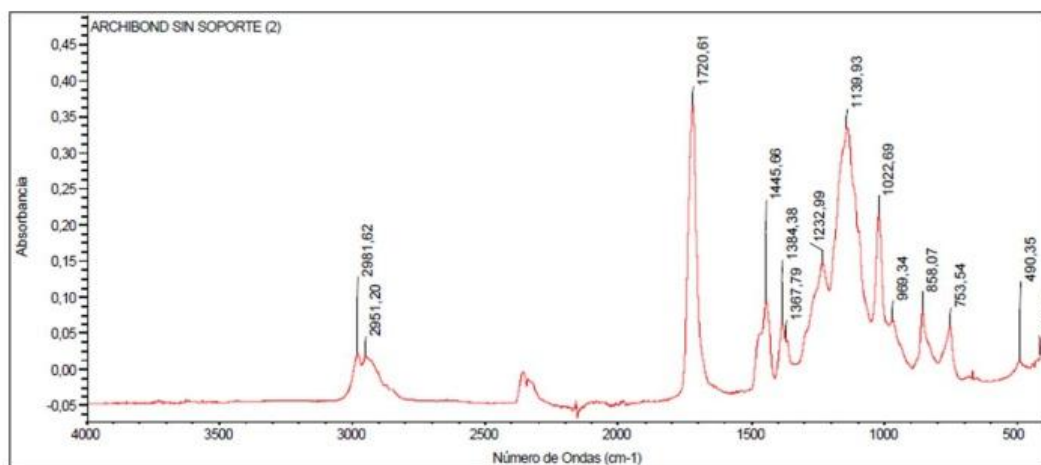


Fig. VI.84. Unidades estructuras de los comonómeros del Paraloid B-72 y del Archibond® sin soporte

Tabla VI.26. Bandas de absorción y espectro FTIR-ATR de copolímero acrílico [poli(metacrilato de etilo-acrilato de metilo)] (PEMA-PMA)

MATERIAL (Producto comercial)
Archibond® sin soporte
Espectro FTIR-ATR



Principales bandas IR identificadas (cm⁻¹)

ν_{as} y ν_s -CH₃ (ca. 2982, ca. 2951 y ca. 2874); ν_{as} y ν_s -CH₂ (ca. 2907 y ca. 2850); ν CH grupo metileno (ca. 2929 hombro); ν C=O ester (ca. 1721); δ_{as} en el plano y δ_s en el plano C-H (-CH₂-) (ca. 1471 hombro y ca. 1367); δ_{as} en el plano y δ_s en el plano C-H (-CH₃-) (ca. 1446 y ca. 1384 hombro); ν [C-C(O)-O] (ca. 1233); ν -O-C- (ca. 1140); $\delta_{torsión}$ -C H₃ y δ_{aleteo} -CH₂- (ca. 1022); $\delta_{torsión}$ -CH₂- (ca. 858 y ca. 753).

Las bandas que aparecen ca. 2358 y ca. 2341 cm⁻¹ corresponden al CO₂ ambiental

Las bandas identificadas en el espectro del Archibond® son las siguientes: ν_{as} y ν_s -CH₃ (2982, 2951 y 2874 cm⁻¹), ν_{as} y ν_s -CH₂- (2907 y 2850 cm⁻¹), ν -CH grupo metileno (2929 cm⁻¹), ν C=O_{ester} (1721 cm⁻¹), δ_{as} y δ_s en el plano C-H (-CH₂-) (1471 y 1384 cm⁻¹), δ_{as} y δ_s en el plano C-H (-CH₃-) (1446 y 1367 cm⁻¹), ν [C-C(O)-O] (1233 cm⁻¹), ν [-O-C-] (1140 cm⁻¹), $\delta_{torsión}$ -CH₃ y δ_{aleteo} -CH₂- (1022 cm⁻¹) y $\delta_{torsión}$ -CH₂- (858 y 753 cm⁻¹).

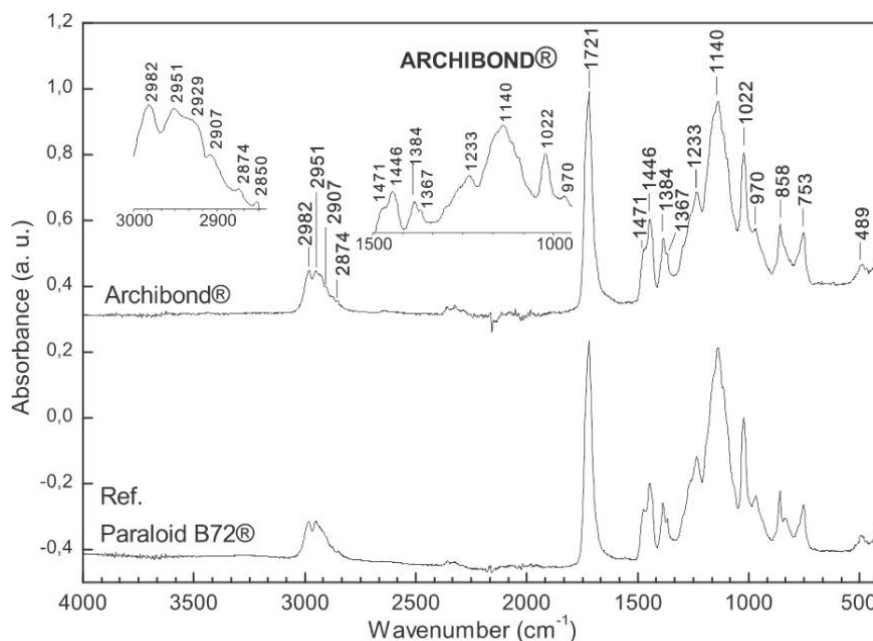


Fig.VI.85. Espectro FTIR-ATR del Archibond® sin soporte y del Paraloid B72

Antes de pasar a describir los resultados de los análisis de la cinta Tyvek® 2060B, conviene señalar que los poliacrilatos son un ejemplo característico de adhesivos sensibles a la presión (PSA). La característica común de todos ellos es que son polímeros que presentan valores bajos de su T_g , de manera que en condiciones ambientales normales ($T \approx 20^\circ\text{C}$) presentan una adhesividad residual permanente.

Los ésteres del ácido acrílico de alcoholes de C4–C12 son los principales constituyentes de los PSA. Proporcionan homopolímeros con T_g entre -50°C y -75°C [SKEIST, 1990: 648-649]. En el caso de la cinta Tyvek® 2060B, material cuyo adhesivo pertenece a la categoría PSA, la T_g es de -54°C [HORIE, 1994:182].

Como ya se ha descrito, la cinta Tyvek® 2060B es un material compuesto que está constituido por una lámina de polietileno sobre la que se encuentra el adhesivo sensible a la presión. Su espectro FTIR-ATR presenta bandas características que se corresponden con un polímero acrílico [poli(acrilato de butilo)] (Tabla VI.27), donde el grupo funcional éster $[-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]$ es una ramificación de la cadena hidrocarbonada $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]$ principal (Fig. VI.86).

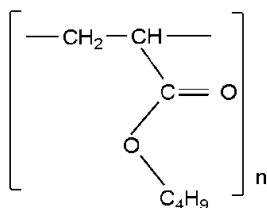
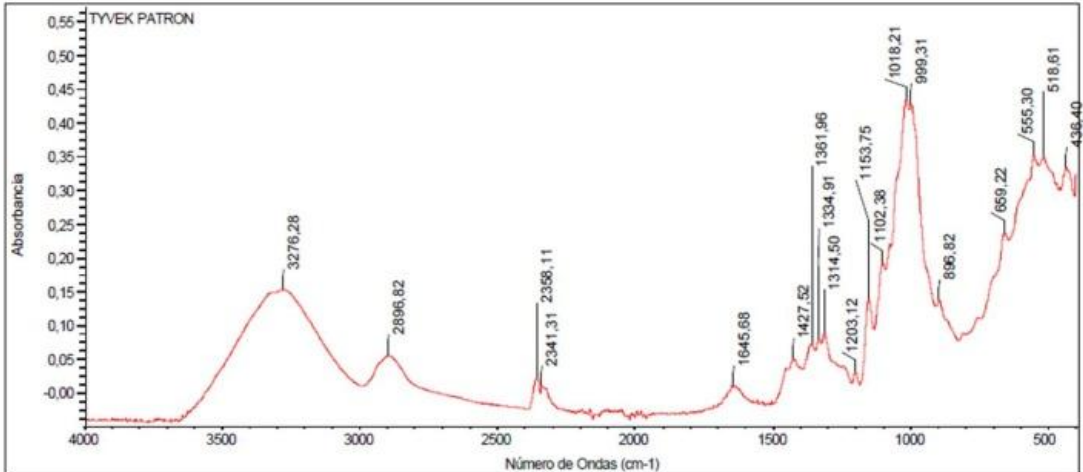


Fig. VI.86. Unidad estructural del poli(acrilato de butilo) (PBA)

Tabla VI.27. Bandas de absorción y espectro FTIR-ATR de adhesivo sensible a la presión (PSA) (poliacrilato de butilo) (PBA)

MATERIAL (Producto comercial)
Cinta Tyvek® 2060B
Espectro FTIR-ATR

Principales bandas IR identificadas (cm ⁻¹)
ν_{as} y ν_s -CH ₂ - y -CH ₃ (ca. 2959, ca. 2914, ca. 2869 y ca. 2847); ν C=O _{éster} (ca. 1728); δ_{as} en el plano y δ_s en el plano C- H (ca. 1461, ca. 1391 y ca. 1379); ν [C-C(O) - O] (ca. 1241); ν - O - C - (ca. 1158); δ_{fuera} del plano C- H (ca. 1116); $\delta_{torsión}$ C- H (-CH ₂ -) _{n≥6} (ca. 731 y ca. 716)
ν_{as} y ν_s -CH ₂ - (2913 y 2847); δ_{as} en el plano y δ_s en el plano C- H (1471 y 1462); $\delta_{torsión}$ C- H (-CH ₂ -) _{n≥6} (730 y 717)
Las bandas que aparecen ca. 2358 y ca. 2341 cm ⁻¹ corresponden al CO ₂ ambiental

Las bandas correspondientes al grupo éster son: ν C=O_{éster} (1728 cm⁻¹), ν [C-C(O)-O] (1241 cm⁻¹), ν [-O-C-] (1158 cm⁻¹). Igualmente se han identificado las bandas asociadas a los enlaces C-H de la cadena carbonada y de los grupos alquilo de las cadenas situadas en las ramificaciones; estas bandas son: ν_{as} y ν_s -CH₃ (2959 y 2869 cm⁻¹), ν_{as} y ν_s -CH₂- (2914 y 2847 cm⁻¹), ν CH_{grupo metileno} (2930 cm⁻¹), δ_{as} y δ_s en el plano -CH₂-grupo n-butilo (1447 y 1395 cm⁻¹), δ en plano -CH₂-cadena polimérica (1461 cm⁻¹), δ_s en el plano -CH₃ grupo n-butilo (1379 cm⁻¹). Otras bandas asignadas son: δ fuera del plano C-H grupo n-butilo y ν C-C cadena polimérica principal (1116, 960 y 940 cm⁻¹), δ fuera del plano C-H grupo n-butilo (1065 y 848 cm⁻¹), δ fuera del plano C-H (1116 cm⁻¹), δ torsión C-H (-CH₂-)_{n≥6} (731 y 716 cm⁻¹). Algunas de las bandas indicadas corresponden al polietileno del soporte.

Pirólisis-Cromatografía de gases-espectrometría de masas

La caracterización de poliacrilatos y polimetacrilatos por Py-GC-MS se basa en la presencia de picos correspondientes a esteres del ácido acrílico y del metacrílico. En el caso del Archibond[®] sin soporte, copolímero (PEMA-PMA), se observan picos correspondientes a los metil y etil esteres del ácido acrílico y a los metil y etil esteres del ácido metacrílico (Tabla VI.28). Estos resultados confirman los obtenidos por espectroscopía FTIR-ATR.

A su vez, el pirograma de la cinta Tyvek[®] 2060B (Tabla VI.29) muestra picos que corresponden al poli(acrilato de butilo) y al poli(etileno). Este resultado es lógico, puesto que se trata de un material compuesto bicapa que consta de un adhesivo de poli(acrilato de butilo) depositado sobre un soporte de HDPE, como ya se constató por espectroscopia FTIR-ATR.

Tabla VI.28. Pirograma y tabla con iones m/z más probables del PMMA-PEMA.

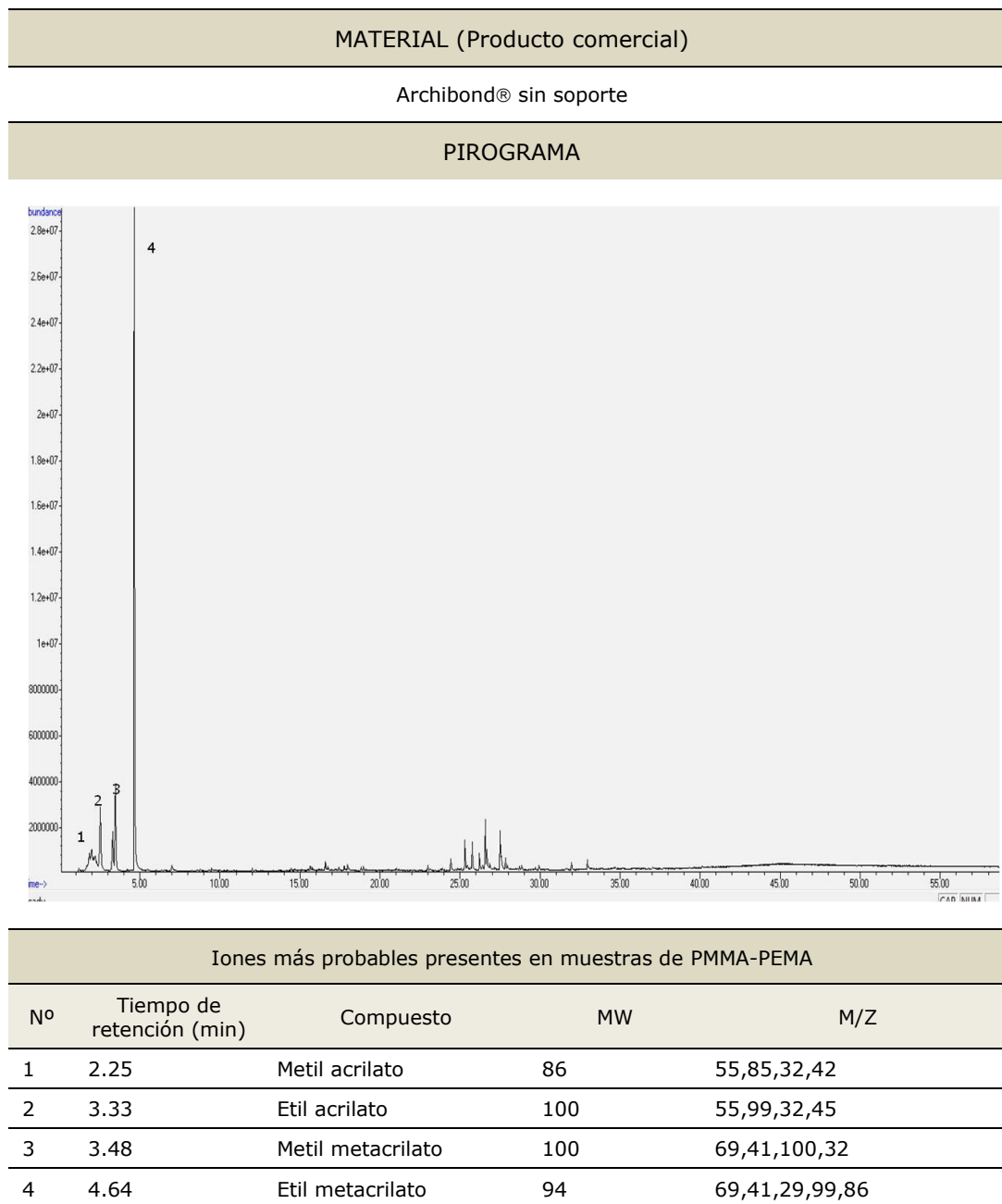
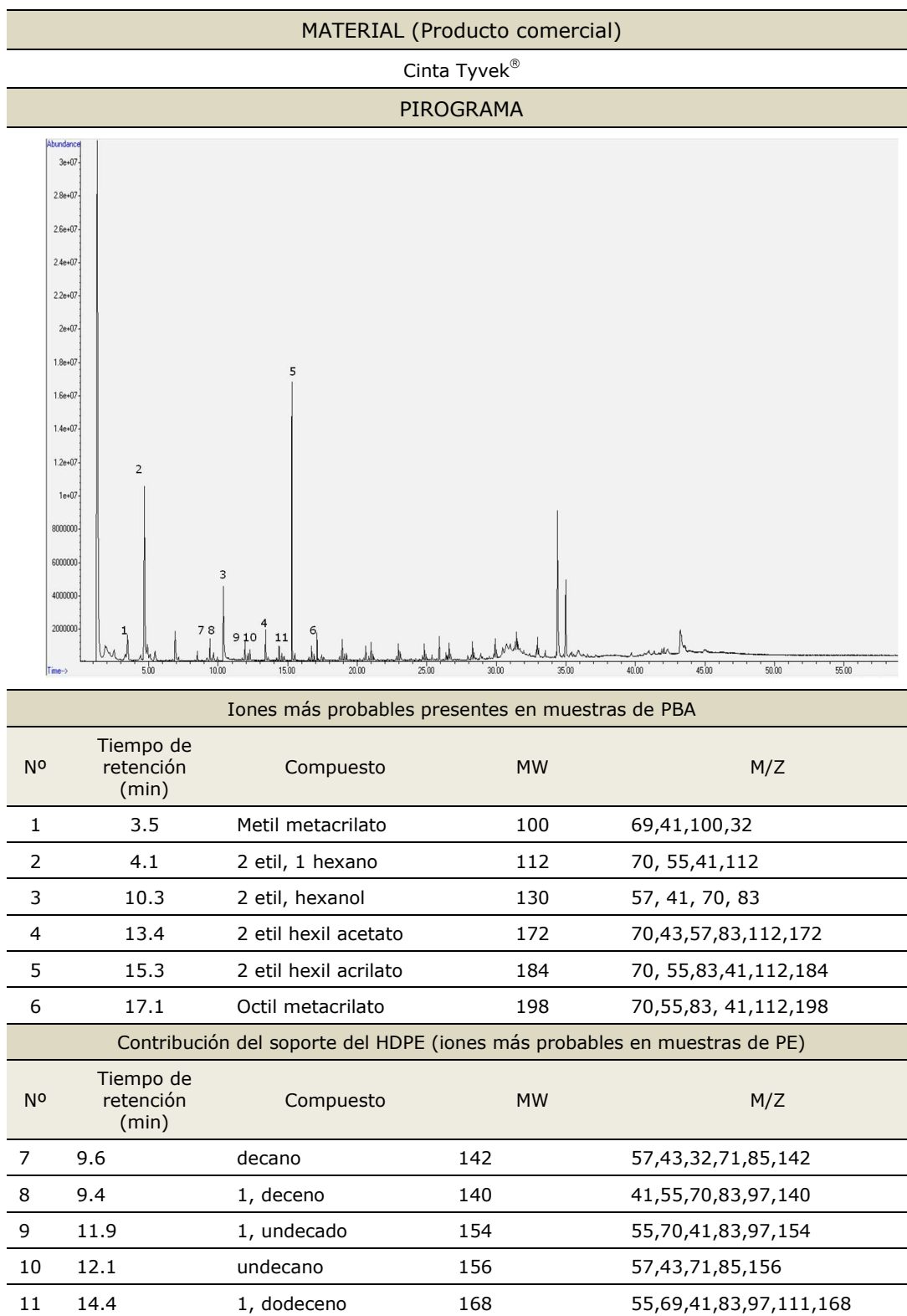


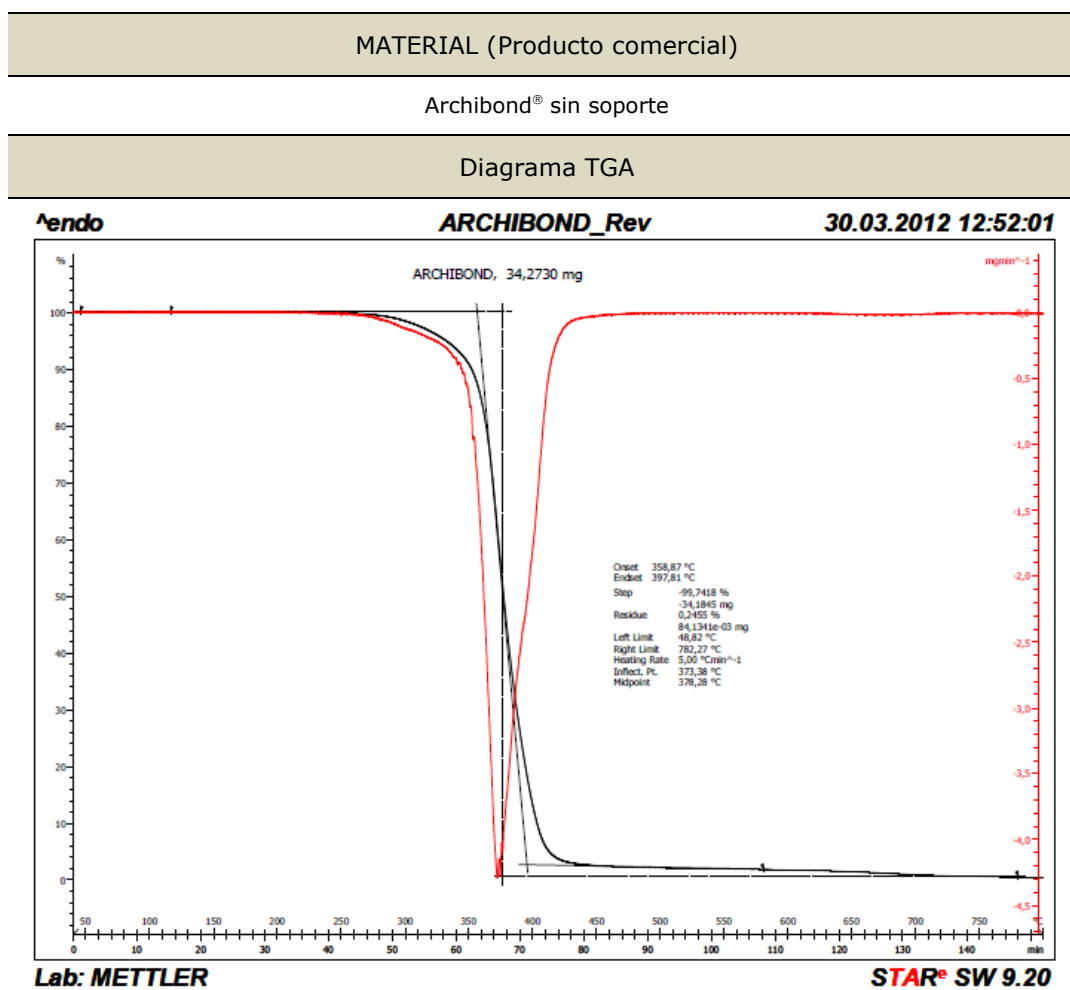
Tabla VI.29. Pirograma y tabla con iones m/z más probables del PBA.



Análisis térmicos. TGA (DTGA) y DSC

Los resultados de los análisis termogravimétricos del Archibond® sin soporte no han hecho posible constatar que se trata de un copolímero de poli(metacrilato de etilo-acrilato de metilo) (PEMA-PMA), ya que la temperatura de descomposición de estos dos polímeros es muy similar (en torno a 370°C).

Tabla VI.30. Análisis TGA de material de copolímero poli(metacrilato de etilo-acrilato de metilo) (PEMA-PMA). Velocidad de ensayo 5°C. min⁻¹

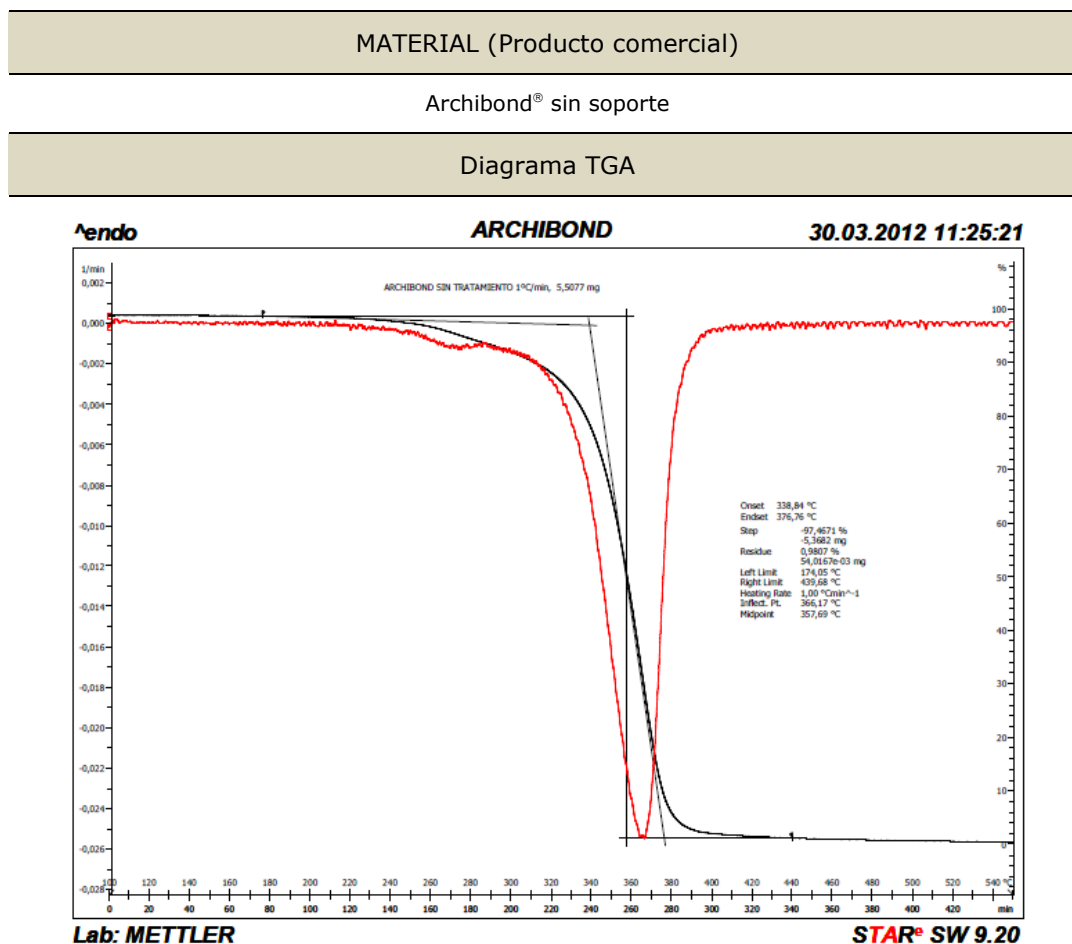


Etap 1. Temperatura punto de inflexión: 373°C

Condiciones de ensayo. Rango de T: 40°C a 800°C; velocidad de ensayo: 5°C·min⁻¹; atmósfera de N₂ (flujo 100ml·min⁻¹)

Por esta razón en el diagrama TGA y en su correspondiente derivada (DTGA) (Tabla VI.30) se observa una sola etapa de descomposición, que afecta al 99% de masa de la muestra analizada, y que tiene lugar a una temperatura de 373°C. Una observación detallada de la curva obtenida a una velocidad de 5°C·min⁻¹, permite intuir la existencia de dos picos solapados. Con el fin de confirmar esta suposición el ensayo se realizó a una velocidad menor (1°C·min⁻¹); sin embargo, esta modificación de las condiciones de ensayo, no tuvieron el resultado esperado y no se logró la separación de los dos picos que corresponden a cada una de las unidades estructurales constitutivas del copolímero, si bien, en este caso la temperatura de descomposición detectada fue de 366°C (Tabla VI.31.).

Tabla VI.31. Análisis TGA de material de copolímero poli(metacrilato de etilo-acrilato de metilo) (PEMA-PMA). Velocidad de ensayo 1°C. min⁻¹



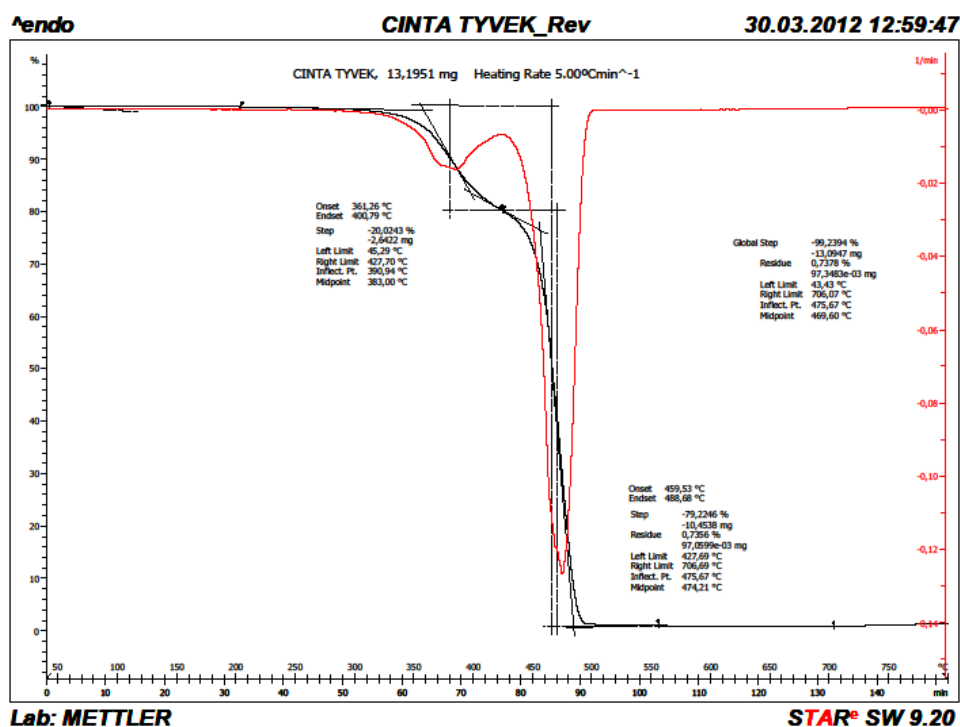
Etapa 1. Temperatura punto de inflexión: 366°C

Condiciones de ensayo. Rango de T: 40°C a 800°C; velocidad de ensayo: 1°C·min⁻¹; atmósfera de N₂ (flujo 100ml·min⁻¹)

En lo que respecta a la cinta Tyvek® 2060B, el diagrama correspondiente al análisis por TGA(DTGA) identifica los dos componentes de este material. En la Tabla VI.32 se observa que a 390°C se descompone el 20% de la masa de muestra ensayada y a 475°C el 80% restante. La primera temperatura corresponde al poli(acrilato de butilo) (PBA) y la segunda al poli(etileno) de alta densidad (HDPE).

Tabla VI.32. Análisis TGA de material compuesto de adhesivo de poli(acrilato de butilo) (PBA) aplicado sobre soporte de poli(etileno de alta densidad) (HDPE).

MATERIAL (Producto comercial)
Cinta Tyvek® 2060B
Diagrama TGA



Etapla 1. Temperatura punto de inflexión: 390,94°C; Etapla 2. Temperatura punto de inflexión: 475,67°C

Condiciones de ensayo. Rango de T: 40°C a 800°C; velocidad de ensayo: 5°C·min⁻¹; atmósfera de N₂ (flujo 100ml·min⁻¹)

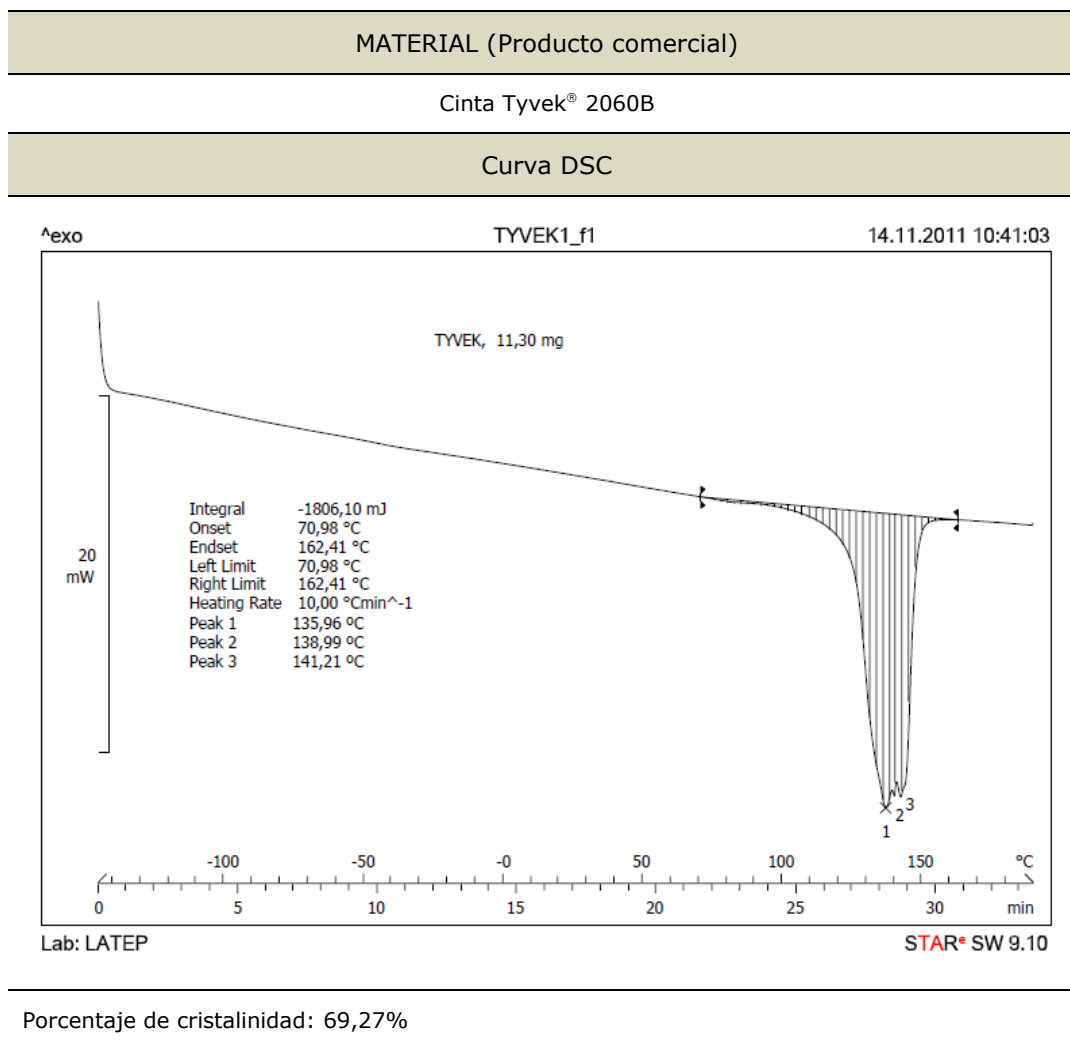
Los ensayos de DSC demuestran que el componente del Archibond® sin soporte (Tabla VI.33), copolímero [poli(metacrilato de etilo-acrilato de metilo)] (PEMA-PMA), es un polímero amorfo. Hay que señalar que el punto de inflexión de la transición térmica observada a la temperatura de 31.94°C, corresponde la temperatura de transición vítrea (Tg) del copolímero.

Tabla VI. 33. Análisis de DSC de copolímero [poli(metacrilato de metilo-metacrilato de etilo)]

MATERIAL (Producto comercial)
Archibond® sin soporte (lámina adhesiva)
Curva DSC
<div> <div> ^exo ARCHIBOND1_f1 14.11.2011 10:49:14 </div> <div> <div> ARCHIBOND, 11,31 mg </div> <div> <div> 5 mW </div> <div> Glass Transition Onset 19,04 °C Midpoint 31,94 °C Endpoint 38,20 °C Delta Cp 0,610 Jg⁻¹K⁻¹ Heating Rate 10,00 °Cmin⁻¹ </div> </div> </div> <div> Lab: LATEP STAR® SW 9.10 </div> </div>
Polímero totalmente amorfo
El punto de inflexión corresponde a la Tg (31,94°C) del copolímero poli(metacrilato de etilo-acrilato de metilo) (PEMA-PMA)

En el análisis DSC de la cinta Tyvek® 2060B (Tabla VI.34) se aprecia una única transición térmica (endotérmica) en la que se detectan tres valores muy próximos de temperatura de fusión (135,96°C, 138,99°C y 141,21°C), que a su vez son coincidentes con la temperatura de fusión del HDPE, que está en torno a los 135°C. El calor asociado a esta transición (calor de fusión) es de 1806,10mJ. Teniendo en cuenta estos valores y el porcentaje de HDPE en la muestra ensayada, dato determinado por TGA, se constata una cristalinidad del 69,27%. Este valor es el que típicamente corresponde a un poli(etileno de alta densidad) y obviamente es inferior al que va asociado al de baja densidad que es entre el 40 y 45%.

Tabla VI. 34. Análisis de DSC de material compuesto de adhesivo de poli(acrilato de butilo) (PBA) aplicado sobre soporte de poli(etileno de alta densidad) (HDPE).

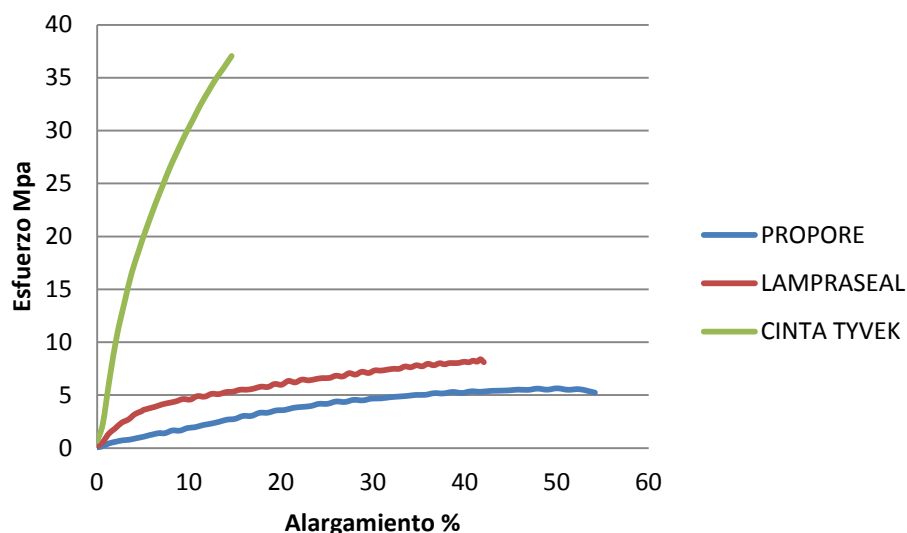


Ensayos de Tracción

El ensayo de tracción únicamente se realizó sobre la cinta Tyvek® 2060B, puesto que el Archibond® es un adhesivo y su uso va asociado a su aplicación sobre un soporte (papel o tela), siendo más apropiado el ensayo de pelado.

Tabla VI.35. Comparativa de resultados de ensayo mecánico de Tracción de revestimientos de materiales de embalaje

Nombre comercial del material	Composición	σ_{rotura}	δ_{rotura}
Cinta Tyvek®	PBA sobre fibras de HDPE	35.8±2,16	14.18±1,53
Propore®	PP laminar y PP fibroso	5,39±1,35	57,22±9,30
Lampraseal®	LDPE laminar y PP fibroso	7,72±0,94	47,02±7,57



Condiciones de ensayo: anchura de probeta: 10mm; distancia entre mordazas: 100mm; frecuencia de muestreo: 10Hz; velocidad inicial: 500 mm·min⁻¹

Parámetros relevantes: $\sigma_{fluencia}$: esfuerzo punto de fluencia (MPa); $\delta_{fluencia}$: alargamiento punto de fluencia (%); σ_{rotura} : esfuerzo de rotura (MPa); δ_{rotura} : Alargamiento a la rotura (%).
La cinta Tyvek no muestra punto de fluencia

En el caso de la cinta Tyvek® 2060B, las fibras de HDPE presentes en el soporte del adhesivo de PBA, hacen que sea un material resistente a los impactos. En la Tabla VI.35 se muestran los diagramas tensión-deformación de este material y su comparación con los que corresponden a otros materiales que también son utilizados como revestimiento para embalajes de transporte y almacén de objetos patrimoniales.

Se comprueba que el esfuerzo de rotura de la cinta Tyvek® ($\sigma_{\text{rotura}}=35,8\pm2,16\text{MPa}$) es muy superior (entre 5 y 7 veces), al del Propore® (PP y PP fibroso) y el Lampraseal® (LDPE y PP). Sin embargo, su alargamiento en el punto de rotura ($\delta_{\text{rotura}}=14,17\pm1,53$) es muy inferior (entre 3 y 4 veces). Por tanto se trata de un material mucho más rígido y quebradizo (Véase Fig.IV.30)

VI.3.4. POLIVINILICOS

Los polímeros vinílicos son aquellos que se obtienen a partir de monómeros vinílicos ($\text{CH}_2=\text{CHX}$)³¹. Su proceso de polimerización sigue un mecanismo radicalico mediante la ruptura homolítica del doble enlace $\text{C}=\text{C}$.

Dentro de esta categoría se incluyen el poli(acetato de vinilo), el poli(alcohol vinílico), los poli(acetales vinílicos) y diferentes copolímeros. Todos ellos tienen usos como adhesivos, consolidantes y recubrimientos. También pertenece a este grupo el poli(cloruro de vinilo), material plástico de gran importancia industrial. En la figura VI.87 se muestran ejemplos de estas estructuras poliméricas.

En esta investigación, se han estudiado varios materiales con funcionalidades muy diferentes; éstos han sido un adhesivo termofundible o de sellado por calor, comercializado como BEVA® 371 Film, un material espumado utilizado para embalaje, almacenamiento y transporte de obras de arte, un plástico de barrera, el Marvealseal®, y un soporte de fotografía comercializado como Forex. Los dos primeros están constituido por un copolímero de poli(etileno-acetato de vinilo) (EVA), además de otros componentes. El Marvealseal® es un material compuesto multicapa empleado para el aislamiento de cajas y materiales, tales como, maderas, bastidores, aglomerados, cartones, que van a estar en contacto con obras de arte durante su exposición, almacenamiento o transporte. El Forex es un soporte rígido de policloruro de vinilo (PVC) expandido. En la figura VI.88 se muestran imágenes de estos materiales.

³¹ Las poliolefinas, los poli(acrilatos) y los poli(metacrilatos) también se incluirían dentro de los polímeros vinílicos debido a la presencia de dobles enlaces ($\text{C}=\text{C}$) en el monómero de partida, pero se han estudiado como familias independientes debido a sus características especiales.

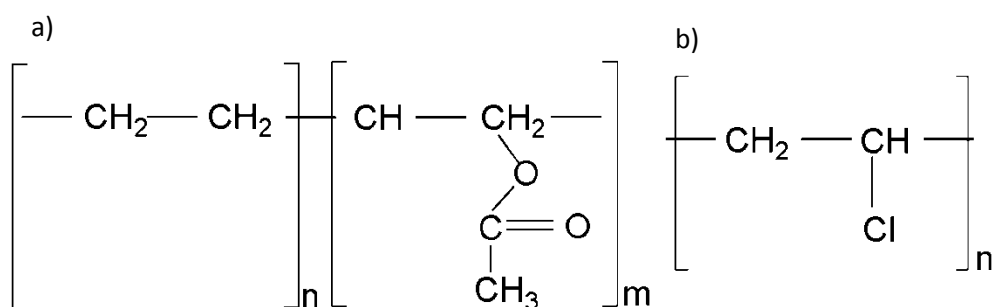


Fig. VI.87. Unidades estructurales de: a) copolímero poli(etileno-acetato de vinilo) (EVA); b) poli(cloruro de vinilo) (PVC)

La BEVA[®] 371 Film pertenece a la categoría de adhesivos de sellado por calor. La familia de adhesivos BEVA fueron formulados por G. Berger en la década de los años 70, quien los desarrolló específicamente para su uso en Restauración [BERGER, 1978a; BERGER, 1978b], siendo la BEVA[®] 371 la que proporciona mejores resultados [BERGER, ZELIGER, 1984]. Se trata de un adhesivo de composición compleja puesto que es una mezcla basada en una combinación del copolímero EVA [poli(etilen-acetato de vinilo)], ceras y resinas policetónicas. Es muy utilizado en tratamientos de pintura de caballete (entelado de pintura sobre lienzo, fijación de capas de pintura, aplicación de parches y bordes).

El material espumado estudiado dentro de esta categoría de polímeros es una espuma utilizada en la construcción de cajas para el embalaje, protección y transporte de obras de arte. Otro material relacionado con estas aplicaciones es el Marveseal[®], plástico de barrera especialmente diseñado como sistema de protección, frente a aquellos compuestos orgánicos volátiles (COVs), que pueden ser generados por los materiales utilizados en la fabricación de cajas, vitrinas, soportes, etc.

Por último el Forex, es un tipo de PVC expandido muy utilizado como soporte fotográfico, bien sea de la imagen previamente revelada o impresa sobre un soporte fotográfico tradicional o bien como soporte para la impresión directa de las imágenes fotográficas.³²

³² Las últimas tendencias artísticas, el desarrollo de la fotografía digital y el auge de la fotografía artística han llevado a la introducción de una amplia variedad de soportes fotográficos, sobre los que se puede pegar la fotografía previamente revelada sobre un soporte tradicional o bien imprimir directamente la imagen.

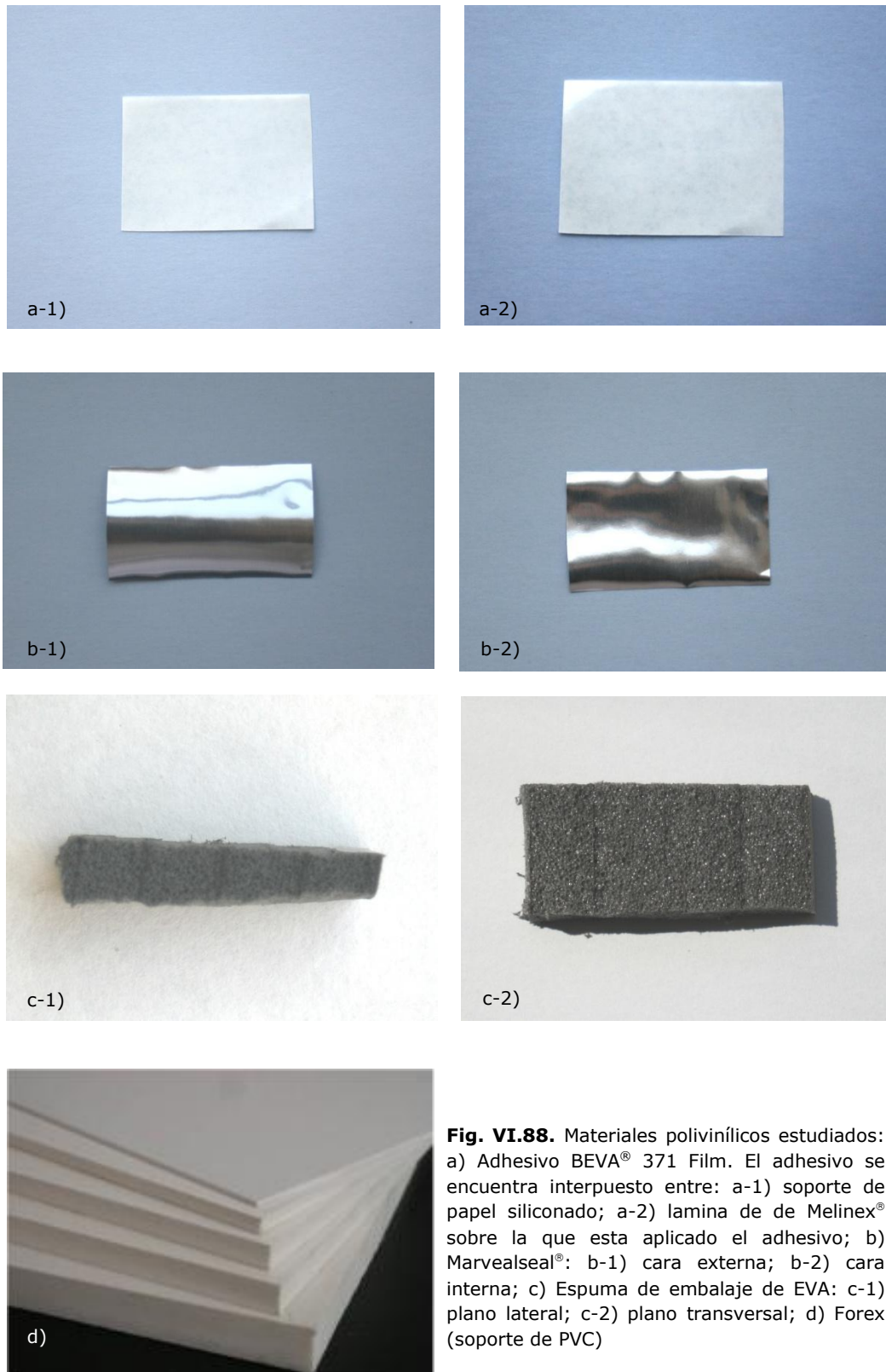


Fig. VI.88. Materiales polivinílicos estudiados: a) Adhesivo BEVA® 371 Film. El adhesivo se encuentra interpuesto entre: a-1) soporte de papel siliconado; a-2) lamina de de Melinex® sobre la que esta aplicado el adhesivo; b) Marvealseal®: b-1) cara externa; b-2) cara interna; c) Espuma de embalaje de EVA: c-1) plano lateral; c-2) plano transversal; d) Forex (soporte de PVC)

Análisis morfológico

Los materiales estudiados dentro de la categoría de polímeros vinílicos tienen morfologías y formas de presentación muy diferentes (Fig. VI.88).

La BEVA® 371 Film es un adhesivo de sellado por calor (T de fusión alrededor de 65°C) que se presenta dispuesto entre una lámina de papel siliconado de 4mm de grosor y una lámina transparente de Melinex® (PET) de 1,5mm de grosor. A su vez, el grosor de la capa de adhesivo es variables, pudiendo ser de aproximadamente 2,5mm o de 1mm.³³ La imagen obtenida por ME no aporta información relevante, puesto que se trata de un adhesivo transparente y liso y, por consiguiente, sin ningún tipo de morfología (Fig. VI.89). Su forma de presentación, en forma de rollo³⁴, del que se pueden cortar los trozos que sean necesarios, permite su fácil manipulación y adaptación a la forma y tamaño del área que se quiere tratar. Antes de proceder a su uso, se retira el papel siliconado y la capa que contiene el adhesivo se dispone sobre la superficie a la que se quiere adherir, quedando la lámina de Melinex® hacia el exterior. Sobre ésta última se aplica calor mediante el uso de una plancha o una espátula térmica. Una vez fundido el adhesivo, se deja enfriar, se retira la lámina de Melinex® y, de esta manera, queda transferido el adhesivo al soporte. Finalmente, se coloca el segundo soporte que se quiere adherir y, nuevamente, se aplica calor, siguiendo el procedimiento indicado anteriormente. En la figura VI.90 se muestran algunos ejemplos de uso.



Fig. VI.89. Adhesivo BEVA® 371 Film. Adhesivo sobre Melinex®. Observación de la capa de adhesivo

³³ El grosor de la capa de adhesivo está determinado por su aplicación práctica. Por ejemplo, en tratamientos de restauración de papel es recomendable el de menor grosor, mientras que cuando se trata de procesos de entelado de pintura sobre lienzo es más aconsejable el de mayor grosor (<http://www.conservationssupportsystems.com/product/show/beva-371-film/beva-adhesives>) [Acceso on line 18/06/2015].

³⁴ El adhesivo BEVA® 371 Film se presenta en forma de rollos de aproximadamente 70cm de ancho y 6m de largo.

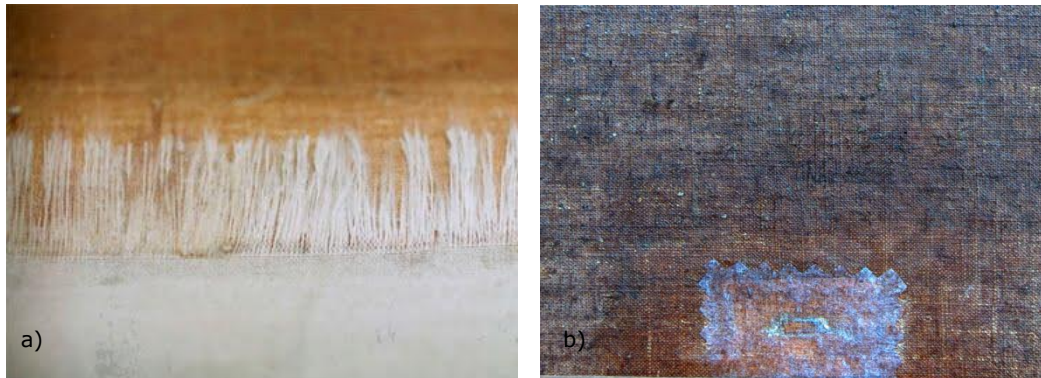


Fig. VI.90. Ejemplos de uso del adhesivo BEVA® 371 Film: a) aplicación de bordes y b) aplicación de parche [Imágenes cedidas por Silvia García Fernández-Villa]

La espuma de embalaje estudiada es un material espumado de célula cerrada y color negro grisáceo. En la figura VI.88c y en la imagen obtenida por ME (Fig. VI.91) se puede apreciar que la longitud final de la plancha se obtiene mediante la unión de unidades de pequeño grosor (1cm). Asimismo, se observa que el diámetro de la célula es de aproximadamente 0,5mm.

Los usos de esta espuma se centran en el embalaje y protección de obras de arte y piezas patrimoniales para su transporte y almacenamiento (Fig. VI.92).

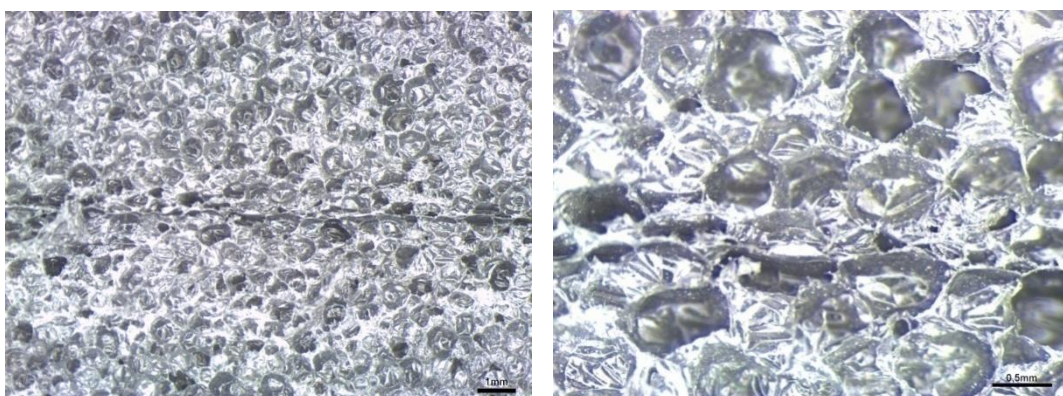


Fig. VI.91. Espuma de embalaje de EVA. Observación de las piezas unidas y del tipo de célula (cerrada)



Fig. VI.92. Realización de embalaje de protección de piezas metálicas con espuma de embalaje (EVA). La pieza metálica está envuelta en tissue. [Imágenes cedidas por el IPC]

El Marvelseal® es un material compuesto laminado multicapa que responde al esquema que se presenta en la imagen de la figura VI.93a. Su observación a través de ME confirma esta sucesión de capas, llegándose a apreciar un total de cuatro láminas, una de ellas corresponde a un metal (aluminio) y las otras son de materiales plásticos (Fig. VI.93b). La lámina externa de aspecto mate es un adhesivo termofundible o de sellado por calor (Polímero A), siendo ésta la que queda adherida a la superficie que se quiere aislar; este proceso se lleva a cabo mediante planchado o con la ayuda de una espátula térmica. Una vez unida, la lámina de aspecto brillante (Polímero C) es la que queda hacia el exterior. En las figura VI.94 y VI.95 se muestran algunos ejemplos de uso y proceso de aplicación.

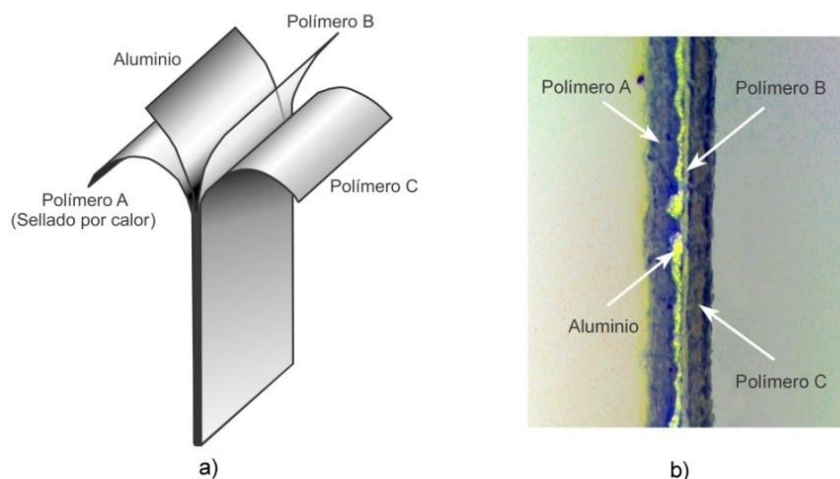


Fig. VI.93. a) Esquema del Marvelseal® [Burke, 1992]; b) Imagen de un plano transversal del Marvelseal® obtenida con microscopio estereoscópico



Fig. VI.94. Aplicación de Marvelseal® sobre un soporte [Imagen tomada de <https://hermitagemuseum.wordpress.com/2011/06/21/stop-everything-tom-is-ironing/>]



Fig. VI.95. a) Colocación del Marvelseal® sobre un soporte; b) adhesión del Marvelseal® por fusión de la cara termofundible mediante uso de espátula térmica [imagen tomada de http://www.pictureframingmagazine.net/Articles/A13097_3.aspx]

Por último el Forex se presenta como una lámina extrusionada rígida de 3mm de grosor. Es un material espumado de célula cerrada lo que le aporta ligereza y resistencia al impacto, además de evitar la absorción de humedad. Tiene un acabado superficial liso, que permite la impresión directa mediante procesos de impresión digital con tintas polimerizables con UV o; también se emplea como soporte de fotografía previamente revelada en papel, por lo que es muy utilizado en montajes fotográficos. La figura VI.96 corresponde a las imágenes obtenidas por SEM(BSE)³⁵, en las que se aprecia su estructura celular interna muy compactada y el acabado liso superficial.

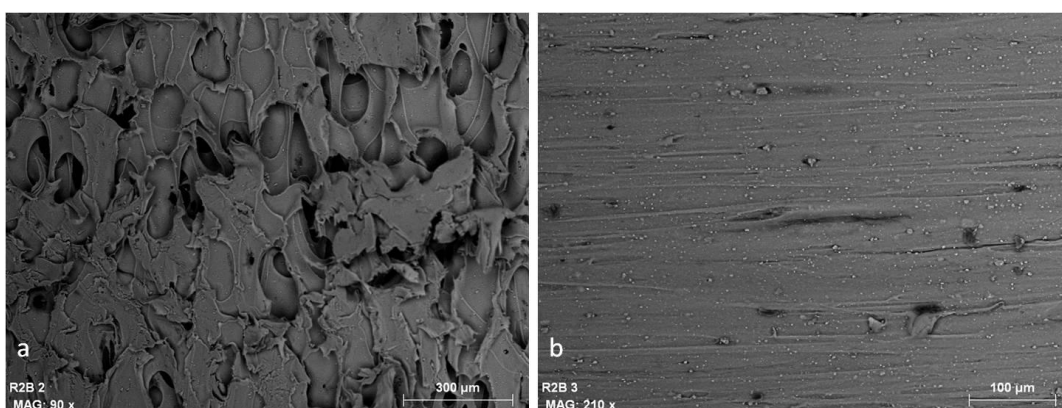


Fig. VI.96. Imágenes de Forex (PVC espumado extruido) obtenidas por SEM(BSE): a) Núcleo espumado b) Acabado liso superficial

Espectros FTIR-ATR

El adhesivo BEVA[®] 371 Film es un material compuesto obtenido por mezcla del copolímero [poli(etileno-acetato de vinilo) (EVA), ceras y una resina cetónica [BEGER, ZELIGER, 1984].

Las resinas cetónicas se obtienen mediante una reacción de policondensación aldólica de una cetona y un aldehído. La estructura y propiedades del producto resultantes dependen substancialmente de la cetona utilizada. Si se parte de ciclohexanona, el producto final contiene seis unidades y se ha determinado que contiene un grupo carbonilo (C=O), un grupo metoxi (CH₃-O), un grupo éter (C-O-C) y tres grupos hidroxilo (-OH) [MILLS, WHITE, 1996: 137-138].

³⁵ Los análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX), del material Forex se realizaron en el laboratorio de materiales del IPCE (operador: Ana Albar).

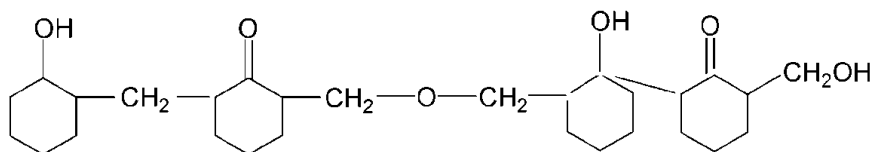


Fig. VI.97. Modelo teórico de una resina cetónica

En el espectro FTIR-ATR (Tabla VI.36) de la BEVA® 371 Film se constata la presencia de bandas de absorción del copolímero poli(etileno-acetato de vinilo) y de una resina cetónica; además, respecto a este segundo componente se confirma que se trata de una resina cetónica obtenida por policondensación de la ciclohexanona [BEYER, H. 1987: 229-230].

Tabla VI. 36. Bandas de absorción y espectro FTIR-ATR de material compuesto (EVA + policiclohexanona)

MATERIAL (Producto comercial)	
Beva® Film 371	
Espectro FTIR-ATR	
Principales bandas IR identificadas (cm ⁻¹)	
<p>ν_{as} y ν_s -CH₂ - (ca. 2917 y ca. 2849 cm⁻¹), ν C=O_{éster} (ca. 1736 cm⁻¹), δ_{as} y δ_s C- H (ca. 1467 y ca. 1370 cm⁻¹), ν[C-C(O)-O] (ca. 1237 cm⁻¹), ν[-O-C-] (ca. 1020 cm⁻¹) $\delta_{torsión}$ C- H (-CH₂ -)n≥6 (ca. 719 cm⁻¹).</p> <p>νOH (3500 - 3200 cm⁻¹) (banda muy ancha), ν C=O_{cetona} (hombro ca. 1713 cm⁻¹), δ en el plano C-H policiclohexanona (ca. 1451 cm⁻¹), ν OCH₃ [δ en el plano C-O y δ fuera del plano C-H] (1122 cm⁻¹), ν hidroxilo C-O (1058 cm⁻¹) y vibraciones esqueleto estructuras cíclicas 6 átomos carbono (958 cm⁻¹).</p>	

Se han identificado las bandas correspondientes al copolímero (EVA), que son: ν_{as} y ν_s $-\text{CH}_2-$ (2917 y 2849 cm^{-1}), $\nu \text{C=O}_{\text{éster}}$ (1736 cm^{-1}), δ_{as} y δ_s C-H (1467 y 1370 cm^{-1}), $\nu[\text{C-C(O)-O}]$ (1237 cm^{-1}), $\nu[-\text{O-C-}]$ (1020 cm^{-1}), $\delta_{\text{torsión}}$ C-H ($-\text{CH}_2-$) $n \geq 6$ (719 cm^{-1}). Asimismo, las bandas asignadas a la policiclohexanona son: νOH ($3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) (banda muy ancha), $\nu \text{C=O}_{\text{cetona}}$ (hombro 1713 cm^{-1}), δ en el plano C-H policiclohexanona (1451 cm^{-1}), νOCH_3 [δ en el plano C-O y δ fuera del plano C-H] (1122 cm^{-1}), ν hidroxilo C-O (1058 cm^{-1}) y vibraciones esqueleto estructuras cíclicas 6 átomos carbono (960 cm^{-1}).

Como complemento de la información anterior en la figura VI.98 se compara el espectro FTIR-ATR de la BEVA[®] 371 Film con el espectro de referencia del copolímero EVA.

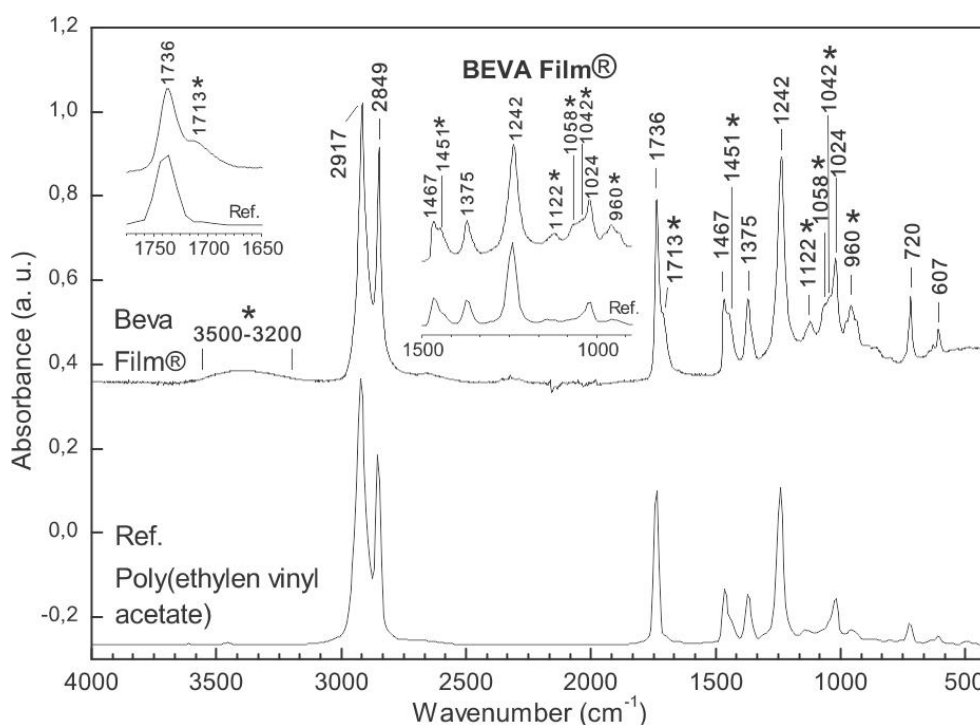
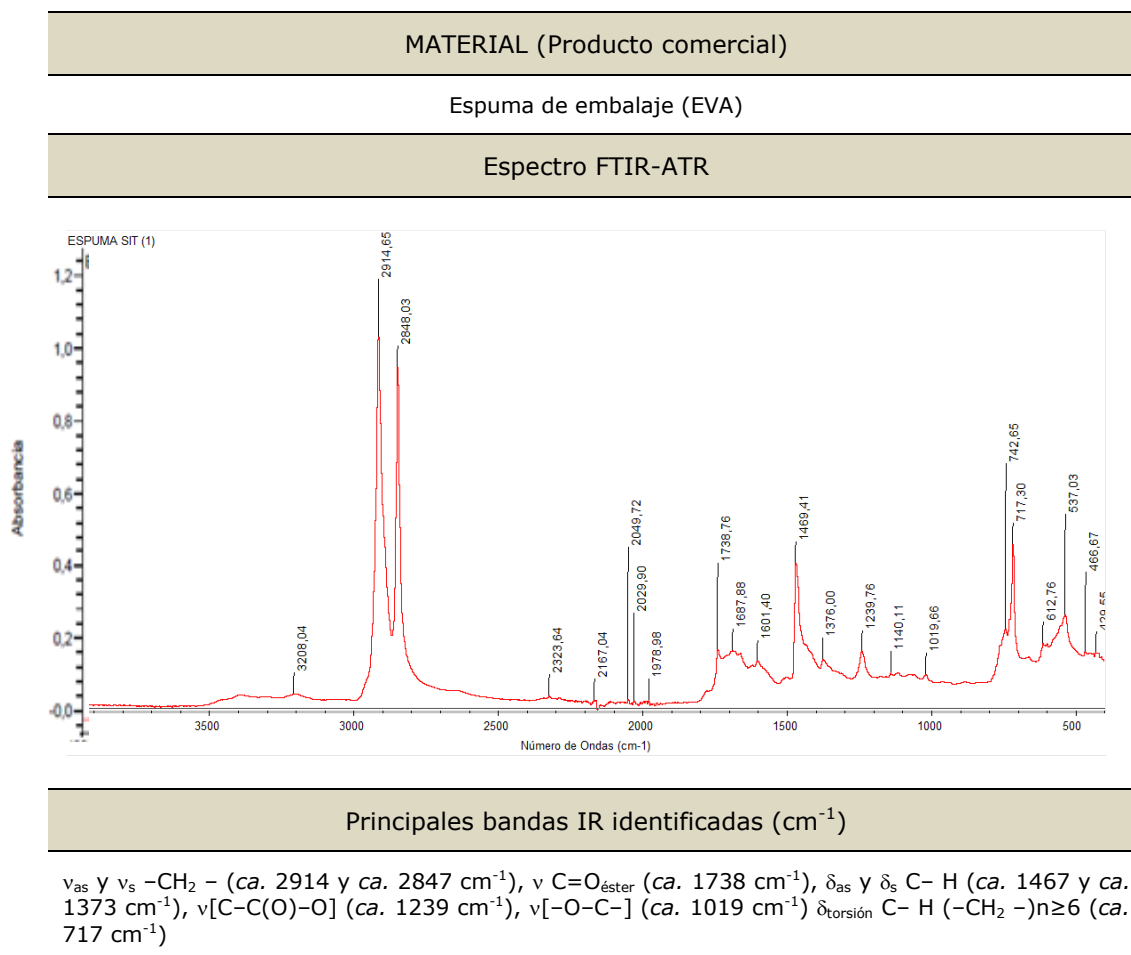


Fig. VI.98. Espectro FTIR-ATR de la Beva[®] film 371 y espectro de referencia del copolímero poli(etilen-acetato de vinilo). Las bandas marcadas con un asterisco (*) corresponden a la resina cetónica.

El espectro FTIR-ATR de la espuma de embalaje (Tabla VI.37) es muy complejo y no ha podido ser interpretado en su totalidad. No obstante, sí se han podido asignar bandas correspondientes a un copolímero poli(etilen-acetato de vinilo) (EVA): ν_{as} y ν_s $-\text{CH}_2-$ (ca. 2914 y ca. 2847 cm^{-1}), $\nu \text{C=O}_{\text{éster}}$ (ca. 1738 cm^{-1}), δ_{as} y δ_s C-H (ca. 1467 y ca. 1373 cm^{-1}), $\nu[\text{C-C(O)-O}]$ (ca. 1239 cm^{-1}), $\nu[-\text{O-C-}]$ (ca. 1019 cm^{-1}), $\delta_{\text{torsión}}$ C-H ($-\text{CH}_2-$) $n \geq 6$ (ca. 717 cm^{-1}). Hay que destacar que las bandas

identificativas de la función éster, que corresponden a la unidad estructural del comonomero acetato de vinilo son débiles, mientras que las que corresponden a la unidad estructural del comonomero etileno son fuertes o muy fuertes

Tabla VI. 37. Bandas de absorción y espectro FTIR-ATR de copolímero material espumado (EVA)



Por último, en lo que respecta al Marvelseal[®] únicamente se han analizado las láminas externas. En el espectro FTIR-ATR la lámina de aspecto mate que corresponde al adhesivo termofundible (adhesivo de sellado por calor) (polímero A, véase Fig. VI.93) se han identificado las siguientes bandas: ν_{as} y ν_s -CH₂- (2965 y 2913 cm⁻¹); ν C=O_{éster} (1740cm⁻¹); δ_{as} y δ_s en el plano C-H (1470 y 1370 cm⁻¹); ν [C-C(O)-O] (1239 cm⁻¹); ν [-O-C-] (1020 cm⁻¹) y $\delta_{torsión}$ C-H (-CH₂-)n≥6 (718 cm⁻¹) (Fig. VI.99). A partir de estos resultados se puede deducir que se trata de un copolímero (etileno-acetato de vinilo) (EVA). La otra lámina tiene un aspecto brillante y en su espectro (Fig. VI.100) se han identificado las bandas características de una poliamida: ν -NH

(3300 cm^{-1}), Amida I ($\nu\text{C=O}$) (1637 cm^{-1}); Amida II ($\delta_{\text{en el plano}}\text{-NH}$ y $\nu\text{C-N}$) (1537 cm^{-1}) y Amida III ($\nu\text{C-N}$ y $\delta_{\text{en el plano}}\text{-NH}$) (1260 cm^{-1}). Asimismo, en ambos materiales se ha constatado una buena coincidencia con los correspondientes espectros de referencia (Fig. 99 y 100).

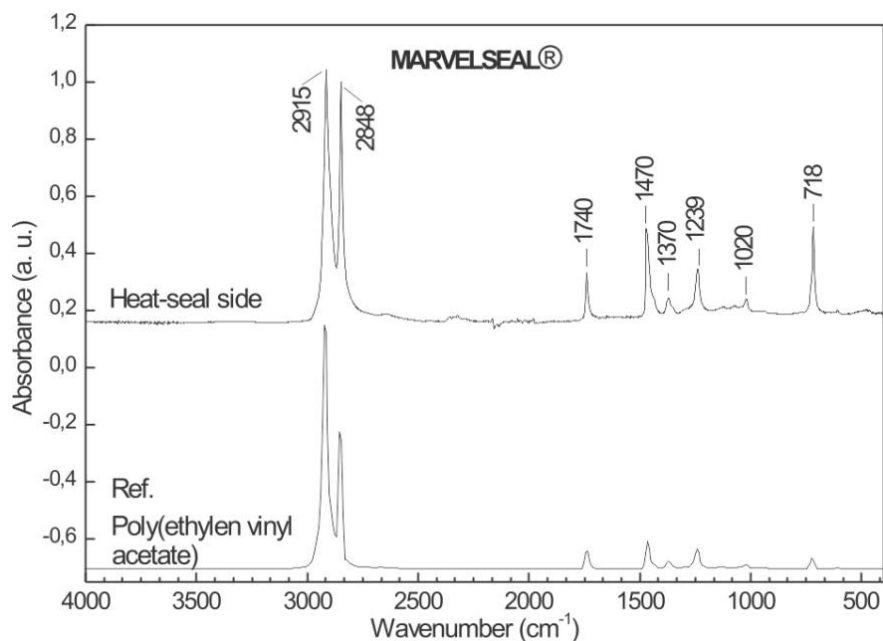


Fig. VI.99. Espectro FTIR-ATR del Marvelseal® (cara mate) y espectro de referencia del copolimero poli(etilen-acetato de vinilo)

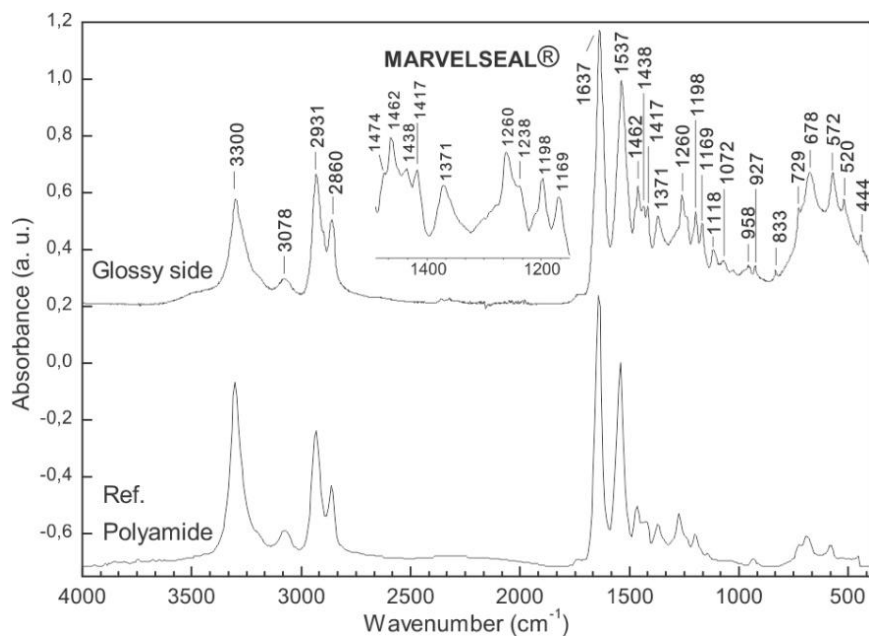
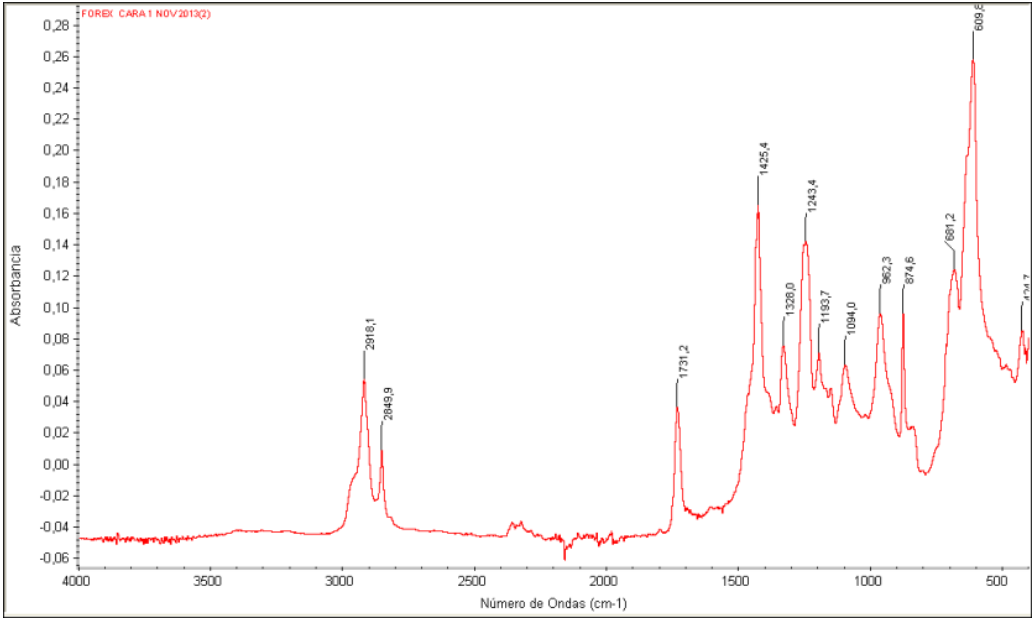


Fig. VI.100. Espectro FTIR-ATR del Marvelseal® (cara lisa) y espectro de referencia de una poliamida

Por último, respecto al Forex, los resultados de los análisis confirman que se trata de un poli(cloruro de vinilo) (PVC), habiéndose detectado las bandas de absorción características de este polímero (Véase Fig. VI.87b). La tabla VI.38 muestra el espectro FTIR-ATR en el que se identifican las bandas que corresponden a las vibraciones de tensión de la unión C-H del grupo metileno ($-\text{CH}_2-$), que aparecen a 2918 y 2849 cm^{-1} . Esta última banda es muy ancha y presenta un hombro, lo que indica el solapamiento de otra banda que corresponde a la vibración de tensión de la unión C-H del grupo CH-Cl. También se identifican claramente las bandas de las vibraciones de deformación de la unión C-H: $\delta_{\text{flexión}} \text{CH}_2$ (1425 cm^{-1}), $\delta_{\text{aleteo}} \text{C-H}$ del grupo CH-Cl (1328 y 1243 cm^{-1}), $\nu \text{C-C}$ (1094 cm^{-1}), $\delta_{\text{balanceo}} -\text{CH}_2-$ (962 cm^{-1}) y $\nu \text{C-Cl}$ (681 y 609 cm^{-1}).

Tabla VI. 38. Bandas de absorción y espectro de materiales de policloruro de vinilo (PVC)

MATERIAL (Producto comercial)
Forex
Espectro FTIR-ATR

Principales bandas IR identificadas (cm^{-1})
$\nu\text{-CH}$ - de CHCl (ca. 2961); ν_{as} y $\nu_{\text{sc}} -\text{CH}_2-$ (ca. 2918 y ca. 2849); $\delta_{\text{flexión}} \text{CH}_2$ (ca. 1425); $\delta_{\text{aleteo}} \text{C-H}$ de CHCl (ca. 1328 y ca. 1243); $\nu \text{C-C}$ (ca. 1094); $\delta_{\text{balanceo}} -\text{CH}_2-$ (ca. 962); $\nu \text{C-Cl}$ (ca. 681 y ca. 609)
$\nu \text{C=O}_{\text{ester}}$ del plastificante (ca. 1731)

El átomo de cloro presente en la unidad estructura del PVC, enlazado a cada átomo de carbono le confiere momentos dipolares fuertes y, además, es responsable de un cierto impedimento estérico que reduce la flexibilidad de las cadenas poliméricas. Por otra parte, el PVC experimenta fácilmente procesos de termodescomposición (en torno a 100°C). Estas circunstancias hacen necesaria la incorporación de aditivos, tales como estabilizantes o plastificantes durante el procesamiento del polímero. Los plastificantes más utilizados son los de la familia de los ftalatos, ésteres obtenidos por la reacción de un alcohol de cadena saturada con el ácido ftálico.

En relación a esta peculiaridad, el espectro FTIR-ATR del Forex apunta la presencia de ftalatos al ser identificada la banda de vibración de tensión del grupo C=O (1731 cm^{-1}).

Pirólisis-Cromatografía de gases-espectrometría de masas

En el pirograma de BEVA® 371 Film (Tabla VI.39) se observan picos correspondientes a la contribución del etileno, del acetato de vinilo y de la resina cetónica. Además se constata la presencia de ftalatos añadido como plastificantes.

En relación al etileno, aparecen picos correspondientes a hidrocarburos saturados e insaturados; en cuanto al acetato de vinilo se detecta el pico característico del ácido acético. Respecto a la resina cetónica se constata que deriva de la policondensación de la ciclohexanona pues aparecen compuestos cetónicos e hidroxílicos. Por último, se identifican picos debidos a la contribución de derivados del ácido ftálico, asociados a los plastificantes.

Tabla VI.39. Pirograma y tabla con iones m/z más probables de BEVA® Film 371

PIROGRAMA				
Iones más probables presentes en muestras de BEVA® Film 371				
Nº	Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	M/Z
1	2,43	ácido acético	60	32, 43, 60
2	6,97	estireno	104	51, 78, 104
3	9,18	fenol	94	39, 66, 94
4	9,41	1 deceno	140	41, 55, 70, 83, 87, 140
5	9,63	deceno	142	32, 43, 57, 71, 85, 142
6	11,53	4, metil fenol	108	77, 107
7	11,94	1 undeceno	154	29, 41, 55, 69, 83, 97, 154
8	12,14	undecano	156	43, 57, 71, 85, 156
9	13,08	4 etil fenol	122	77, 107, 122
10	14,3	1 dodeceno	168	41, 55, 69, 83, 97, 111, 168
11	14,6	dodecano	170	43, 57, 71, 85, 170
12	15,31	ciclo cetónico	121	93, 107, 121, 136, 149, 164
13	23,07	dimetilftalato	194	149, 177
14	29,48	butilftalato	270	149
15	35,28	bencilbutilftalato	304	149, 91, 206

En la Tabla VI.40 se muestra el pirograma correspondiente al Forex en el que se han detectado los iones m/z asociados al PVCplastificado. Estos son los relacionados con la identificación de benceno, tolueno y naftalenos, todos ellos procedentes de la descomposición de los aditivos, y los picos correspondientes a las sustancias utilizadas como plastificantes en el procesado del PVCplastificado, siendo el pico más intenso el correspondiente al dioctilftalato.

Tabla VI. 40. Pirograma y tabla con iones m/z más probables del PVC.

PRODUCTO COMERCIAL ESTUDIADO				
Forex				
PIROGRAMA				
Iones más probables presentes en muestras de PVCplastificado				
Nº	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	COMPUESTO	MW	M/Z
1	3.81	benceno	78	78, 51,39
2	14.18	naftaleno	128	128
3	29.47	dibutilftalato	278	278
4	37.92	dioctilftalato	390	279, 167, 149, 113

Análisis térmicos. TGA (DTGA) y DSC

Antes de pasar a discutir los resultados de los análisis térmicos de los copolímeros (etilen-acetato de vinilo), hay que señalar que la relación de comonómeros es muy variable. Así, la proporción de acetato de vinilo puede estar entre el 10 y el 40%, dependiendo del uso que se le vaya a dar al material y, en el caso de las dispersiones acuosas, este porcentaje puede llegar hasta un 75%.

Por otra parte, la incorporación del acetato de vinilo en el proceso de polimerización del etileno produce un copolímero con una cristalinidad más baja que la del poli(etileno) (homopolímero). Por tanto, son más flexibles y transparentes además de tener temperaturas de fusión y de termo-sellado más bajas, resultando más apropiados para ser usados como adhesivo termofundible. Además, a mayor contenido en acetato de vinilo, se consigue una mejor adhesión con sustancias polares, mientras que cuanto mayor sea el contenido en etileno mejorará la adhesión respecto a sustancias no polares. Por tanto, cuando se trata de adhesivos termofundibles, el contenido en acetato de vinilo, puede llegar hasta 35-40%, mientras que para su uso como espuma amortiguadora el contenido de acetato de vinilo es significativamente inferior (10-15%). [VEGA .S. 2014]

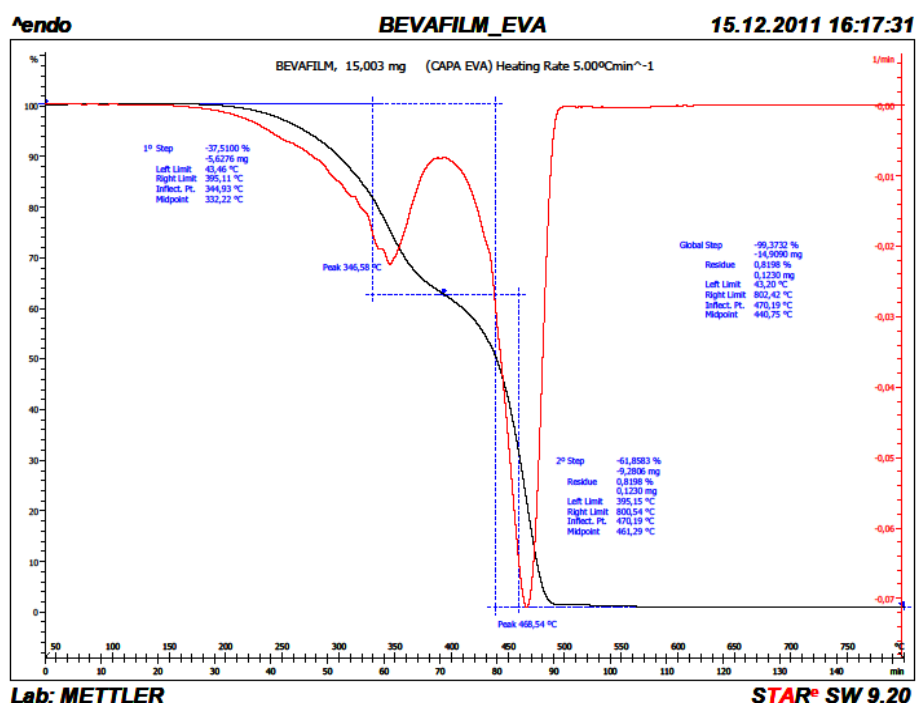
Los materiales estudiados dentro del grupo de copolímeros (etileno-acetato de vinilo) han sido el adhesivo termofundible BEVA® 371 y un material espumado de EVA. La Tabla VI.41 muestra el resultado del análisis TGA(DTGA) de la BEVA® Film 371. En la curva derivada se pueden apreciar dos puntos de inflexión; el primero aparece a 344,9°C y corresponde a la temperatura de descomposición del acetato de vinilo, coincidiendo con una pérdida de materia del 38,4%. El segundo punto de inflexión aparece a 470,19°C, temperatura de descomposición del etileno y está acompañado de una pérdida de materia del 60,7%. Estos resultados constatan que el porcentaje de acetato de vinilo presente en el copolímero es coincidente con lo indicado anteriormente referido al uso de los polímeros EVA como adhesivos termofundibles (o de sellado por calor).

Los resultados del análisis TGA(DTGA) de la espuma de EVA (Tabla VI.42) tienen coincidencias con los obtenidos para la BEVA® 371 Film, pero también algunas peculiaridades. La forma de la curva es análoga, en lo que respecta a los valores de las temperaturas de descomposición, sin embargo, se observan diferencias importantes en cuanto al contenido en acetato de vinilo que, en este caso es del 11,65%, valor significativamente inferior y que está dentro del intervalo que corresponde a las

espumas amortiguadoras. Asimismo, según los resultados obtenidos, el contenido de etileno es del 87,35%.

Tabla VI.41. Análisis TGA de copolímeros poli(etilen-acetato de vinilo) (EVA). Adhesivo termofundible.

MATERIAL (Producto comercial)
BEVA® 371 Film®
Curva TGA

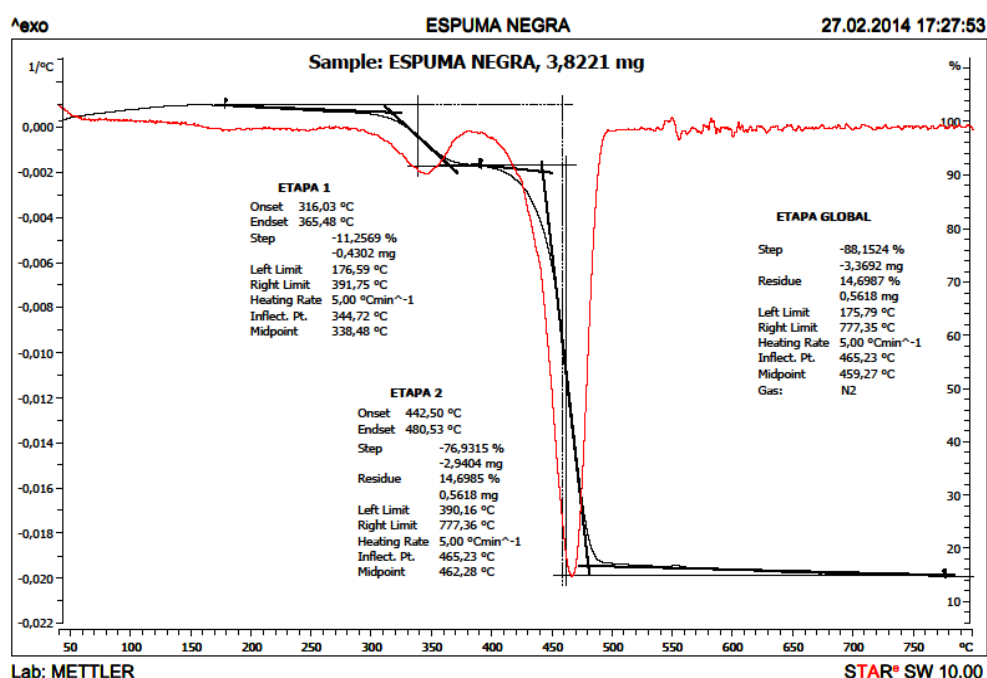


Etapas 1. Temperatura punto de inflexión: 346,8°C; Etapa 2. Temperatura punto de inflexión: 470,19°C

Condiciones de ensayo. Rango de T: 40°C a 800°C; velocidad de ensayo: 5°C·min⁻¹; atmósfera de N₂ (flujo 100ml·min⁻¹)

Tabla VI.42. Análisis TGA de copolímeros poli(etilen-acetato de vinilo) (EVA). Material espumado.

MATERIAL (Producto comercial)
Espuma negra EVA
Curva TGA



Etapa 1. Temperatura punto de inflexión: 344,72°C; Etapa 2. Temperatura punto de inflexión: 465,23°C

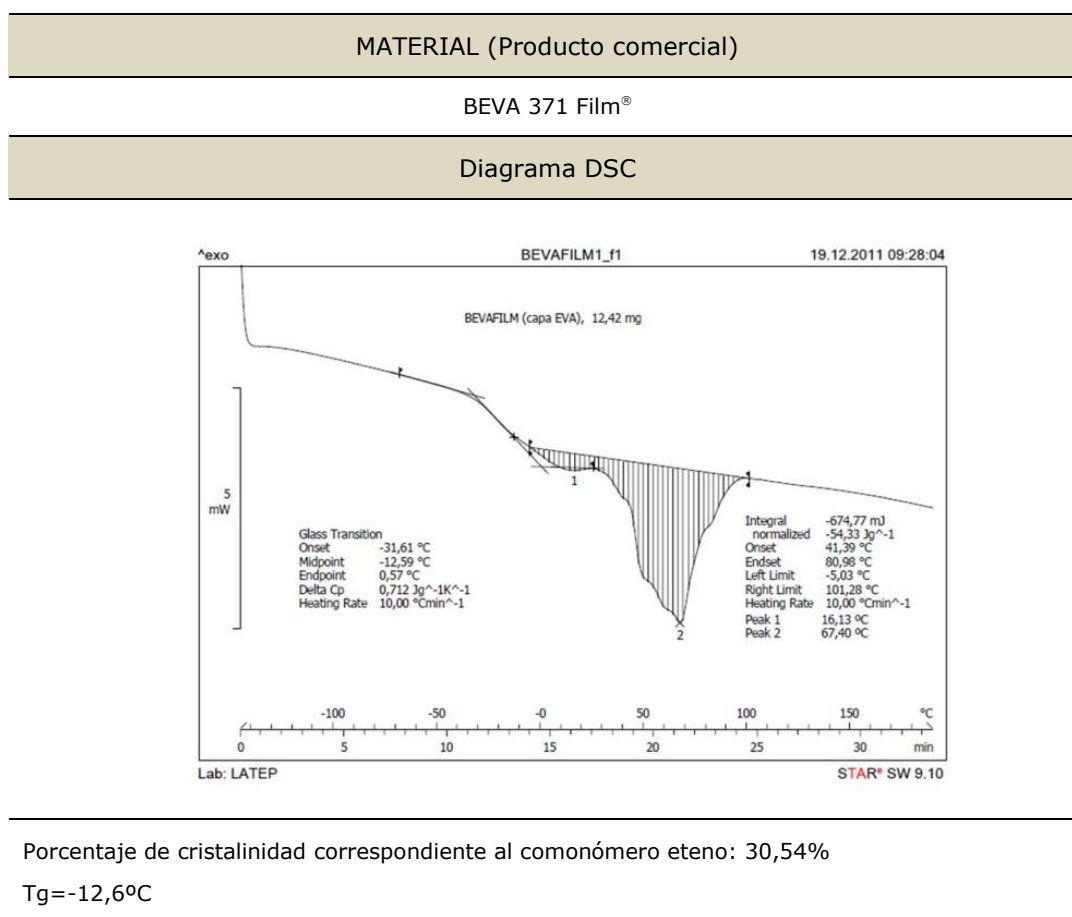
Condiciones de ensayo. Rango de T: 40°C a 800°C; velocidad de ensayo: 5°C·min⁻¹; atmósfera de N₂ (flujo 100ml·min⁻¹)

Como ya se ha indicado, en el copolímero EVA la presencia de etileno contribuye a la cristalinidad del material mientras que la presencia de acetato de vinilo hace que ésta disminuya. El análisis DSC únicamente se ha aplicado en el caso de la BEVA® 371 Film (Tabla VI. 43), teniendo en cuenta el porcentaje de cada uno de los comonómeros presentes: etileno (60,74%) y de acetato de vinilo (38,44%) obtenido mediante TGA y con los datos aportados por el análisis DSC, se ha calculado el porcentaje de cristalinidad de este material.

En el diagrama DSC (Tabla VI 43) se aprecian dos transiciones térmicas (endotérmicas). La primera se produce a 16,11°C y la segunda a 67,40°C. El calor asociado a la segunda transición es de 674,77mJ y corresponde con el calor de fusión del etileno, responsable de la cristalinidad del material. Teniendo en cuenta su valor normalizado con el peso de la muestra ($\Delta H = 89,49\text{J/g}$), el valor del porcentaje de etileno presente en la muestra (60,74%) y el valor del calor latente de fusión del HDPE cristalino ($293\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$), se obtiene su porcentaje de cristalinidad: 30,54%.

Además de los valores de cristalinidad, con el ensayo DSC se ha podido determinar la temperatura de transición vítrea de este material que corresponde con un valor de $T_g = -12,6^\circ\text{C}$.

Tabla VI.43. Análisis de DSC de un copolímero EVA (adhesivo de sellado por calor).



VI.3.5. POLICARBONATOS

Los policarbonatos (PC) son polímeros termoplásticos que pueden presentar diferentes tipos de estructuras orgánicas, pero que siempre están unidas por grupos carbonato [-O-(CO)-O] dispuestos en una larga cadena molecular. Teniendo en cuenta la naturaleza de estas estructuras, los policarbonatos se pueden dividir en poliaromáticos y polialifáticos. Los materiales estudiados pertenecen a la familia de los aromáticos, se obtienen por reacción de policondensación del Bisfenol A con Fosgeno (Véase Fig.III.19) y están registrados por la marca Lexan®. Su unidad estructural está representada en la figura VI.101.

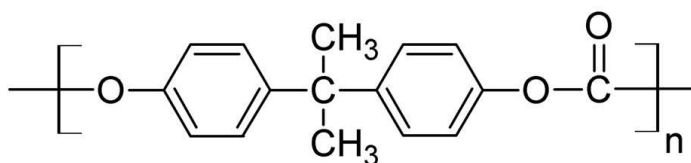


Fig. VI.101. Unidad estructural del policarbonato aromático

La existencia de dos anillos aromáticos en la unidad estructural y su disposición en la cadena principal (Fig. VI. 101) es responsable de que ésta sea muy rígida y dificulte su reorientación; por esta razón su estructura es amorfa, presenta una gran rigidez ($T_g=150^{\circ}\text{C}$; $T_f=265^{\circ}\text{C}$), una excelente resistencia al impacto y una baja contracción de moldeo. Estas propiedades le hacen muy útil para la fabricación de blindajes y cascos de seguridad [KALPAKJIN, SCHMID, 2002: 185]. Además, al ser totalmente amorfo proporciona materiales muy transparentes que son muy apreciados en la fabricación de lentes para gafas de seguridad y de uso deportivo. Las propiedades descritas también determinan su uso en el ámbito de la Conservación y Restauración, donde son empleados como soportes de diferentes tipos de obras, por ejemplo, pintura de caballete y tejido plano [DALMAU, GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, 2001].

En esta investigación se han estudiado dos materiales pertenecientes a la familia de los policarbonatos, ambos elaborados a partir de Lexan®, resina de policarbonato fabricada por Sabic Innovatics Plastics. Estos materiales se comercializan como Lexan® compacto y el Lexan® celular o corrugado (Fig.VI.102); el primero es un material rígido, ligero, compacto, transparente y con un espesor que, según la información consultada está comprendida entre 2 y 15mm,³⁶ mientras que el Lexan®

³⁶<http://3.imimg.com/data3/MB/LK/MY-3387656/lexan-polycarbonate-transparent-sheets.pdf> [Acceso on line 29/07/2015]

celular es una placa conocida como Lexan® Thermoclear™, que se fabrica con diferentes diseños del canal o celda interna que, siendo rectangular, puede ser de pared doble, triple, etc. (Fig.VI.103) El grosor de la placa puede variar; cuando la celda interna es rectangular y de pared doble, puede ser de 4, 5, 6, 8 y 10mm; mientras que en el caso de los diseños más complejos de celda multipared (pared triple o mayor), los grosores de la placa pueden ser muy superiores, pudiendo llegar a 55mm.³⁷ Respecto a sus características, son similares a las descritas para el Lexan® compacto, si bien en este caso se trata de una material más flexible debido a su estructura celular.

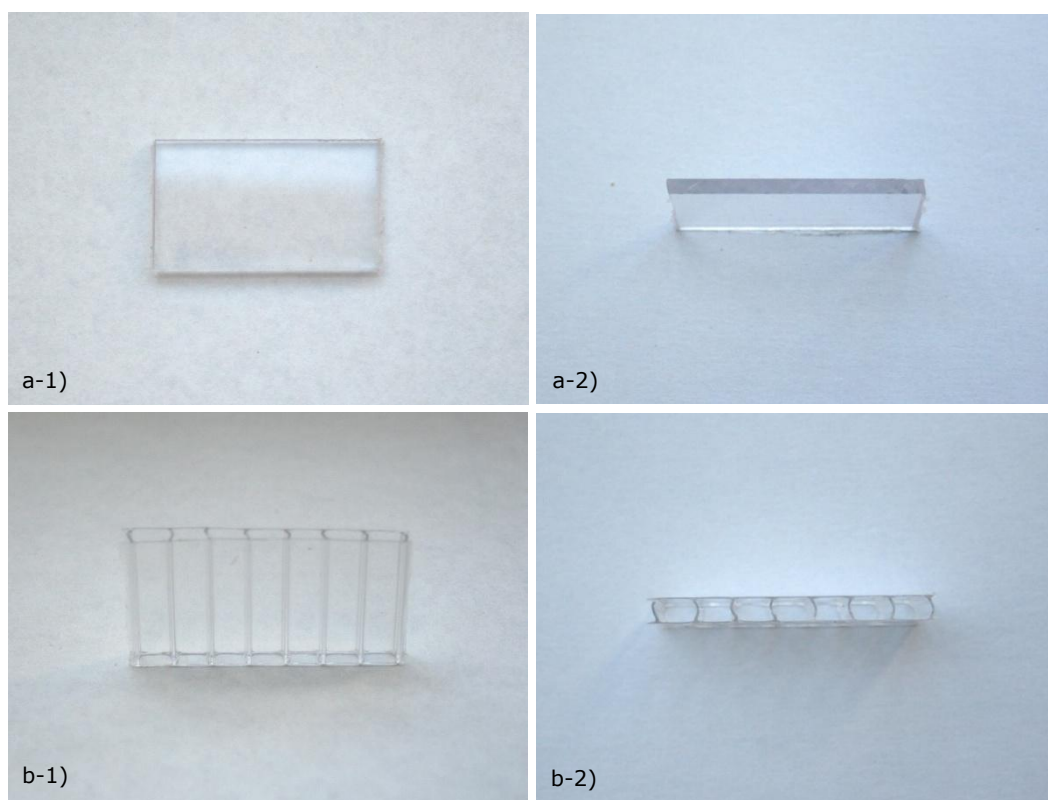


Fig. VI.102. a) Lexan® compacto: a-1) plano lateral y a-2) plano transversal; b) Lexan® celular: b-1) plano lateral; b-2) plano transversal

³⁷<http://www.agi.pt/Files/PortalReady/v000/PDF/construcao/Thermoclear%20UV%20M anual%20Tecnico.pdf>. [Acceso on line 29/07/2015]

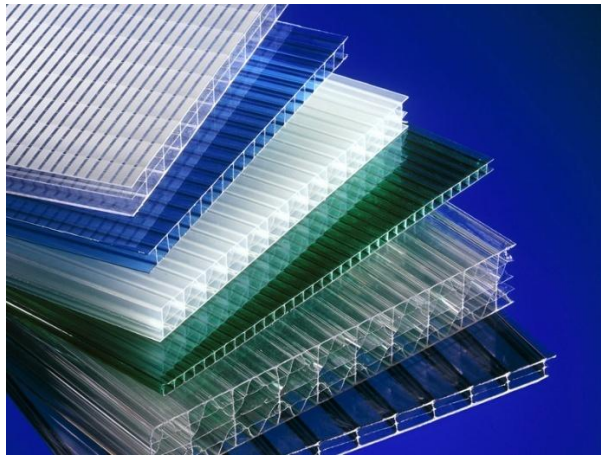


Fig. VI.103. Diferentes diseños del canal o celda interna del Lexan® celular [Imagen tomada de <http://www.archipproducts.com/es/productos/19504/polimero-termoplastico-lexan-thermoclear-rohm-italia.html>. Acceso on line 12/04/2015]

Las principales aplicaciones del Lexan® compacto y del celular están relacionadas con la fabricación de acristalamientos resistentes a impacto, ligeros y con un buen aislamiento térmico. Dentro del campo de la Conservación y Restauración su uso es como soporte.

Análisis morfológico

La observación de los materiales estudiados por ME, ha permitido medir con precisión el espesor de la lámina y las características dimensionales del Lexan® celular. El Lexan® compacto tiene un grosor de 3mm y el celular de 4,3mm.

Como se puede apreciar en la en la figura VI.104a el Lexan® celular estudiado es de celda rectangular y su pared externa es doble; en la Tabla VI.44 se recogen sus características dimensionales. En la imagen de la figura VI.104b se muestra que las paredes laterales tienen una estructura bicapa.

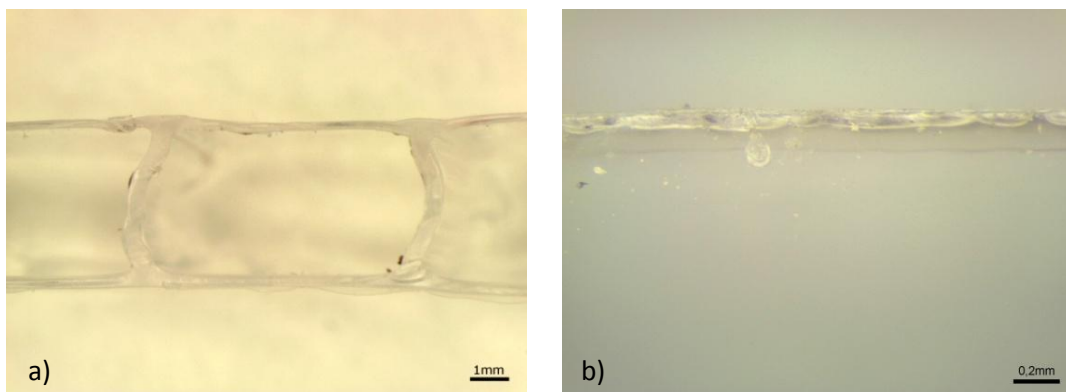


Fig. VI.104. Lexan® celular. Imágenes obtenidas por ME: a) detalle del plano transversal; b) detalle de la pared externa en la que se aprecia la superposición de dos capas

Tabla VI.44. Plancha de Policarbonato celular. Características dimensionales aproximadas

Material	Grosor plancha (mm)	Dimensiones celda (mm)		Grosor pared canal (mm)	Grosor pared externa (mm)
		Ancho	Alto		
Lexan® Thermoclear	4,30	7,00	3,80	0,45	0,25

La rigidez del policarbonato y su estructura celular lo hacen apropiado para ser utilizado como soporte en trabajos de restauración y para exposición y almacenamiento de piezas. En las figuras VI.105 y VI.106 se muestran ejemplos de uso.



Fig. VI.105. Lexan® celular. Ejemplo de uso como soporte de tejido (en este caso tejido arqueológico) [Imagen cedida por María López Rey]



Fig. VI.106. Ejemplos de preparación de Lexan® celular para su uso como soporte de tejido plano: a) imagen cedida por el IPCE; b) imagen cedida por la colección Pedagógica Textil de la UCM

Espectros FTIR-ATR

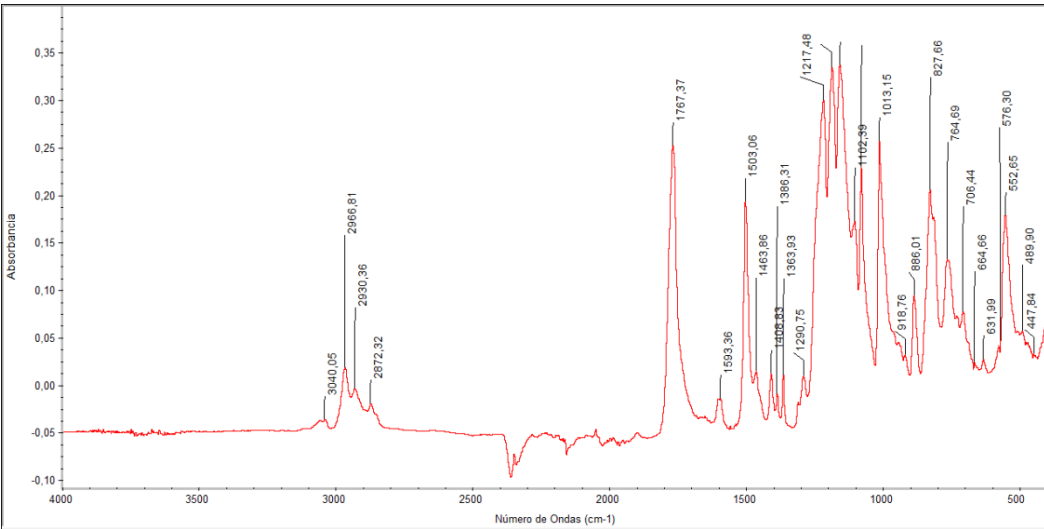
Atendiendo a la información suministrada por el fabricante, el Lexan® corrugado es un policarbonato que presenta una protección UV en las dos paredes externas. Sin embargo, la interpretación de los resultados obtenidos por espectroscopía FTIR-ATR ha llevado a la conclusión de que es un material compuesto bicapa, habiéndose confirmado la presencia de un aditivo anti-UV. Asimismo, estos resultados tienen relación con la imagen recogida en la figura VI.104b.

El espectro de la cara interna presenta bandas características de un policarbonato aromático (Tabla VI.45). Las más significativas son: ν C=O (1768 cm^{-1}), ν [O-C(O)-O] (1218 , 1186 y 1158 cm^{-1}) y ν [-O-C-] (1013 cm^{-1}), todas ellas asociadas al grupo carbonato [O-C(O)-O]. Otras bandas de interés son aquellas que corresponden al anillo aromático: ν =C-H (3057 y 3040 cm^{-1}), ν C=C (1593 , 1503 cm^{-1}), $\delta_{\text{en el plano}}$ =C-H (1102 cm^{-1}), $\delta_{\text{fuera del plano}}$ =C-H (886 cm^{-1}) y δ_{cabeceo} =C-H (828 cm^{-1}). También se observan las bandas correspondientes a los grupos metilo y metileno: ν_{as} y ν_{s} -CH₃, -CH₂- (2966 , 2929 , 2872 cm^{-1}) y δ_{as} y δ_{s} en el plano C-H (1464 , 1409 , 1386 y 1364 cm^{-1}).

Sin embargo el espectro FTIR-ATR resultante del análisis de la cara externa de este material presenta diferencias significativas respecto a las bandas de absorción y las frecuencias a las que aparecen (Tabla VI.46). Resultan evidentes las bandas propias de un polímero acrílico, concretamente el poli(metacrilato de metilo). Las bandas asociadas al grupo funcional característico de este polímero, el grupo ester [-C(O)-O-CH₃] que se encuentra como ramificación de la cadena principal [-CH₂-C(CH₃)-], son: ν C=O ester (1723 cm^{-1}); ν [C-C(O)-O] (1239 cm^{-1}), y ν [-O-C-] (1189 and 1143 cm^{-1}). Además aparecen las bandas asociadas al grupo metilo (-CH₃) y metileno (-CH₂-): ν_{as} y ν_{s} (2993 , 2949 , 2926 y 2853 cm^{-1}), δ_{as} y δ_{s} (1482 , 1446 , 1434 y 1385 cm^{-1}).

Existen otras bandas que han sido asignadas a los siguientes grupos: $\nu_{\text{respiración}}$ C=C_{anillo aromático} (1621 , 1597 y 1575 cm^{-1}), δ [C_{anillo aromático}-O-C] (1344 cm^{-1}), $\delta_{\text{fuera de plano}}$ C-H_{anillo aromático} (913 cm^{-1}), δ_{cabeceo} C-H_{anillo aromático} (810 y 825 cm^{-1}), δ torsión C-H (-CH₂-)_{n≥6} (700 cm^{-1}) y δ en el plano [C_{anillo aromático}-C(O)] (630 cm^{-1}).

Tabla VI.45. Bandas de absorción y espectro FTIR-ATR de materiales de policarbonato (PC)

MATERIAL (Producto comercial)
Lexan® corrugado (cara interna); Lexan® compacto (cara interna y externa)
Espectro FTIR-ATR

Principales bandas IR identificadas (cm ⁻¹)
ν -C-H _{anillo} aromático (ca. 3057 y ca. 3040); ν_{as} y ν_s -CH ₃ (ca. 2966, ca. 2930 y ca. 2872); ν C=O _{ester} (ca. 1767); ν respiración C=C _{anillo} aromático (ca. 1593, ca. 1503); δ_{as} en el plano y δ_s en el plano C-H (ca. 1464, ca. 1409, ca. 1386 y ca. 1364); ν [O-C(O)-O] (ca. 1218, ca. 1186 y ca. 1158); δ fuera del plano C-H (ca. 1102); ν -O-C- (ca. 1013); δ fuera del plano C-H _{anillo} aromático (ca. 886); δ cabeceo C-H _{anillo} aromático (ca. 828).
El espectro que se muestra es el que corresponde a la cara interna del Lexan® corrugado. La cara externa e interna del Lexan® compacto analizado presentan espectros similares.

A partir de esta información y con la correspondiente comparación con espectros de referencia (Fig. VI.107) se deduce que el poli(metilmetakrilato) contiene un aditivo aromático, probablemente 2-hidroxi-4-(n-octil-oxi) benzofenona, comercializado como absorbente UV-531³⁸ (Fig. VI.108).

³⁸ El producto comercial absorbente de UV, UV-531 es un absorbente de radiación ultravioleta que puede absorber fuertemente longitudes de onda ultravioleta de 270-330nm, se puede utilizar para una gran variedad de plásticos, especialmente polietileno, polipropileno, poliestireno, resina ABS, policarbonato y policloruro de vinilo.
http://es.swewe.net/word_show.htm/?77224_2&Absorbedor_de_UV. [Acceso online 19/06/2015]

Tabla VI.46. Bandas de absorción y espectro FTIR-ATR de materiales de policarbonato (PC)

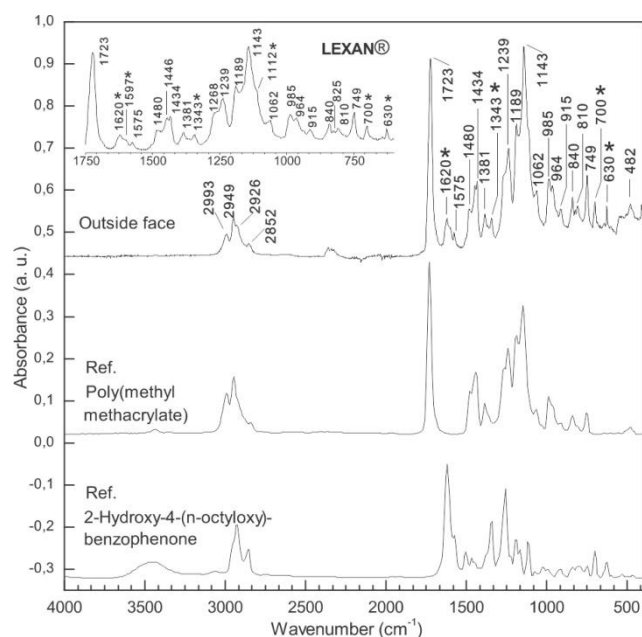
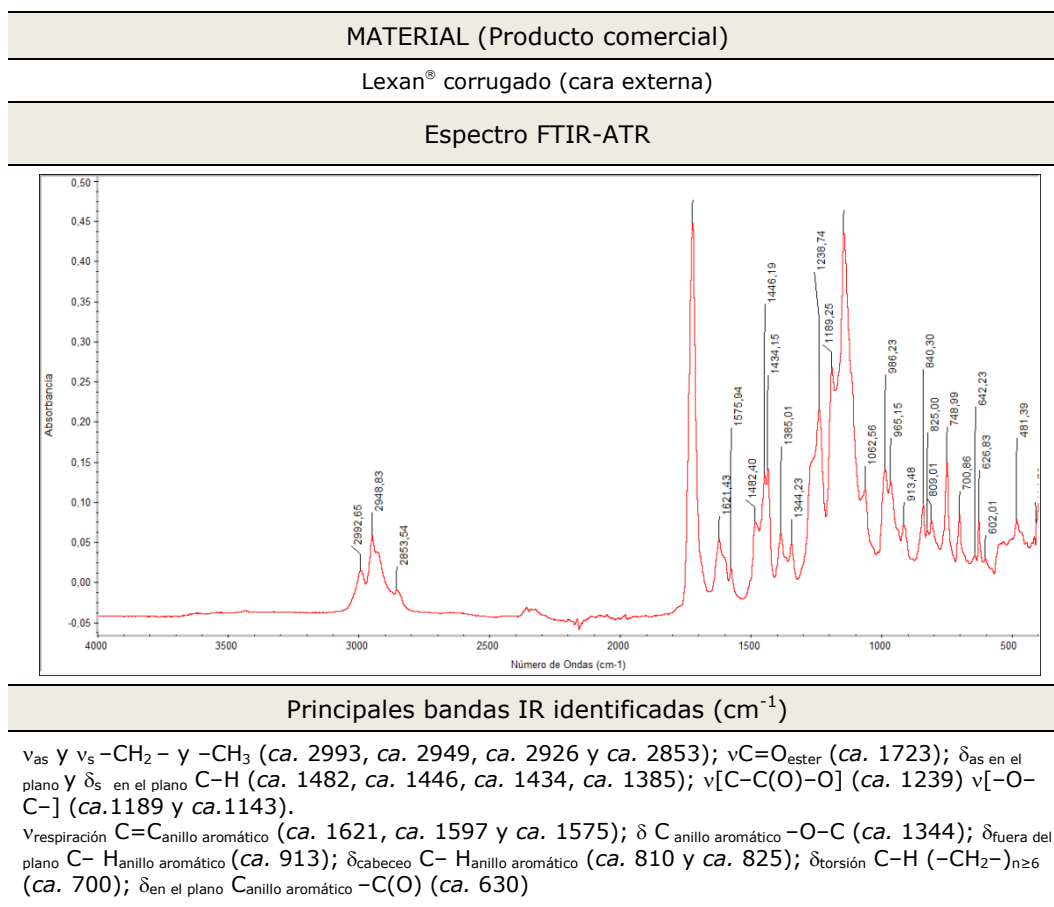


Fig. VI.107. Espectro FTIR-ATR de la cara externa del Lexan® celular y espectros de referencia. Las bandas marcadas con asterisco (*) corresponden a la 2-hidroxi-4-(n-octil-oxi) benzofenona

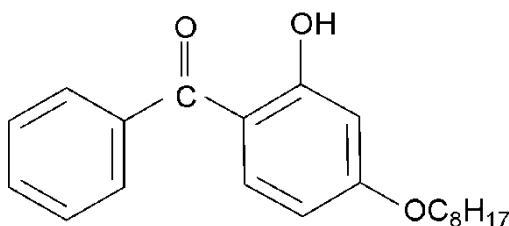


Fig. VI.108. Fórmula estructural de la 2-hidroxi-4-(n-octil-oxi) benzofenona

De la interpretación del conjunto de estos resultados se deduce que el Lexan® corrugado es un policarbonato coextruido que presenta un recubrimiento externo de poli(metacrilato de metilo) con un aditivo que mejora su comportamiento frente a la exposición a la luz.

En cuanto al análisis FTIR-ATR del Lexan® compacto el espectro coincide con la cara interna del Lexan® celular, indicando que su composición es la de un policarbonato aromático sin recubrimiento (Véase Tabla VI.45).

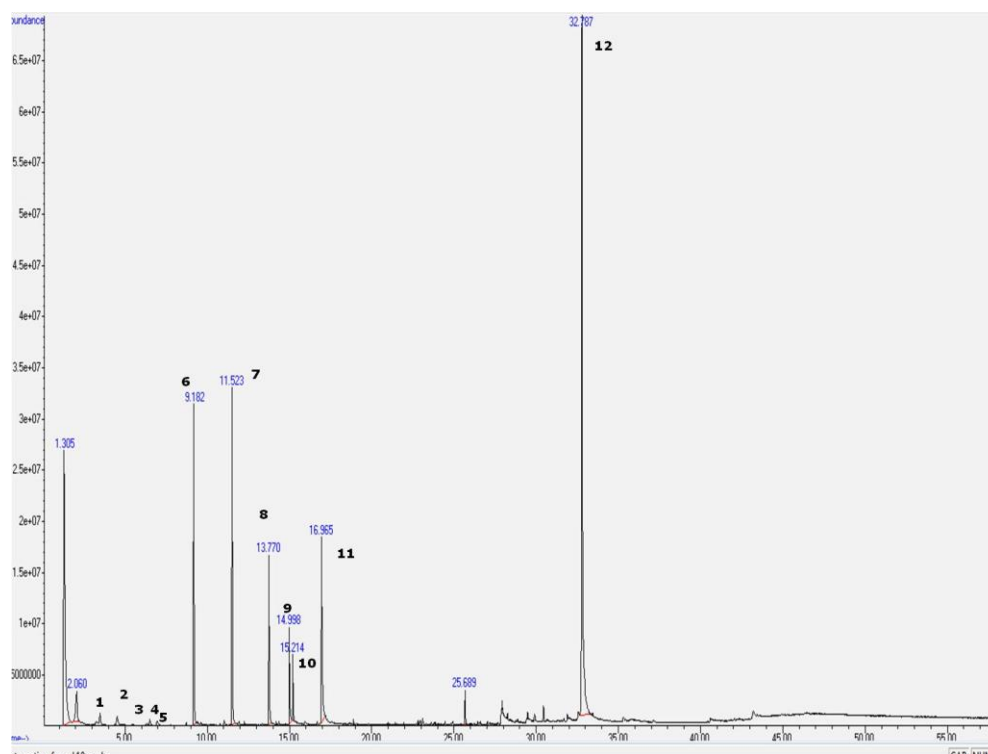
Pirólisis-Cromatografía de gases-espectrometría de masas

El pirograma del Lexan® celular cara interna corrobora la composición del mismo, se observa un pico que corresponde al bisfenol A lo que indica el uso de este compuesto en la formulación del PC (Tabla VI.47).

En el Lexan® compacto, los resultados obtenidos por Pyr-CG-MS han sido similares.

Tabla VI. 47. Pirograma y tabla con iones m/z más probables del PC.

MATERIAL (Producto comercial)
Lexan® celular (o corrugado) (cara interna)
PIROGRAMA



Iones más probables presentes en muestras de policarbonato				
nº	Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	M/Z
1	3.27	benceno	78	78
2	4.53	tolueno	92	91
3	6.34	1,3 dimetilbenceno	106	91, 106
4	6.52	1,3 dimetilbenceno	106	91, 106
5	6.99	estireno	104	104,78,51,32
6	9.18	fenol	94	94,66,39
7	11.53	4, metil fenol	108	108,77,51,39
8	13.78	etilfenol	122	107, 122,77
9	15	vinilfenol	120	120, 91, 65, 39
10	15.21	3- (1-metil) fenol	136	121, 136, 91, 77
11	16.9	4 isopropil fenol	134	134, 119, 91
12	32.8	Bilfenol A	228	213, 228, 119, 91

VI.4. CARTONES PLUMA

Las peculiaridades de los cartones pluma en cuanto a estructura y composición han llevado a describir los resultados obtenidos dentro de un apartado específico. El cartón pluma es material compuesto laminado multicapa, muy ligero y con buenas propiedades aislantes, que se presenta como un tablero rígido. Es muy utilizado en el montaje y exposición de Bienes Culturales, así como en conservación preventiva. Está constituido por un núcleo de polímero espumado recubierto por dos láminas de cartulina blanca; en la figura VI.109 se muestran las distintas capas y su disposición.

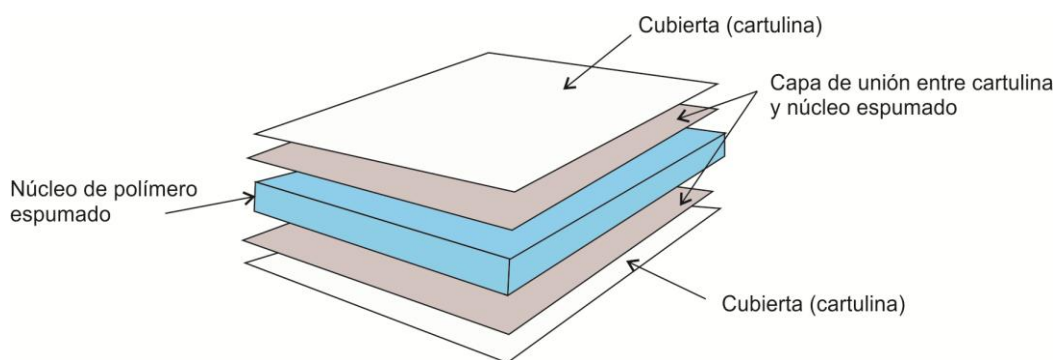


Fig. VI.109. Cartón pluma. Estructura general

Dependiendo de la naturaleza del núcleo espumado y de la calidad de la cartulina externa, existen distintos tipos. En el campo de la conservación se pueden utilizar diferentes variedades; una de las clasificaciones establecidas es:

- Neutro: núcleo espumado de poliestireno (PS) y cartulina libre de ácido. A esta categoría pertenece el cartón pluma Fomecor®.
- Materiales con recubrimientos: a esta categoría pertenece el Gatorfoam® que presenta núcleo espumado de poliestireno y cartulina con recubrimiento plástico
- Estándar: núcleo espumado de poliuretano (PUR) y cartulina

El más utilizado es el cartón pluma neutro, no obstante en esta Tesis se han analizado las tres variedades.

El uso principal del cartón pluma es como soporte para montajes de exposiciones, realización de camas para la exposición de documentos gráficos (Fig.

VI.110) y como soporte rígido de tejido plano.³⁹ En conservación y restauración de pintura de caballete, se dispone en la trasera del bastidor y en contacto con el lienzo para que actúe material de barrera de protección y aislamiento (Fig.VI.111).



Fig. VI.110. Ejemplo del uso del cartón pluma como soporte de documento gráfico.



Fig. VI.111. a) Trasera de una pintura sobre lienzo; b) Cartón pluma (Fomecor®) colocado en la trasera de la pintura [Imagen cedida por el IPCE]

³⁹ En estos casos, el cartón pluma se forra con una tela de algodón

VI.4.1. CARTÓN PLUMA NEUTRO CON NÚCLEO DE POLIESTIRENO

El cartón pluma neutro tiene el núcleo espumado de poliestireno (PS) expandido.⁴⁰ En esta investigación se han estudiado dos tipos de cartón pluma que pertenecen a esta categoría. Uno de ellos es el producto conocido como Fomecor®, fabricado por 3A Composites y que ha sido suministrado por la empresa Productos de Conservación; el otro no obedece a ninguna marca específica y ha sido adquirido a través de la casa comercial "La Riva", especializada en materiales artísticos y de artes gráficas.⁴¹

Análisis morfológico

El examen morfológico con microscopio estereoscópico de los dos cartones pluma estudiados dentro de esta categoría, constata su estructura laminar compuesta, que también se aprecia a simple vista. Ambos poseen dos láminas externas de apariencia celulósica unidas a un núcleo interno espumado de carácter plástico. Una observación a más aumentos del núcleo espumado permite detectar su estructura de células cerradas (Fig VI. 112). Este tipo de células confieren al material unas buenas propiedades como aislante térmico y mecánico. La estructura celular también es responsable de su baja densidad y fácil manipulación.

Sin embargo, mediante ME no es posible llevar a cabo un estudio detallado de la morfología de estas células, ni tampoco medir su tamaño ni identificar las posibles diferencias existentes entre las mismas. Por esta razón se ha procedido a realizar su análisis morfológico mediante SEM(SE). En la figura VI.113 y Fig VI. 114 se aprecian con precisión sus características. En ambos materiales se confirma que la célula es cerrada, sin embargo, se constata que su tamaño y forma es significativamente diferente.

En el caso del cartón pluma Fomecor®, la célula tiene forma alargada y ligeramente rectangular; sus dimensiones varían entre 250 y 500µm de longitud y alrededor de 100 µm de ancho. A su vez, la célula del cartón pluma neutro suministrado por "La Riva" tiene forma redondeada y un diámetro interno entre 175 y 120µm. Por tanto, este segundo será más denso y resistente.

⁴⁰ El proceso de espumado del poli(estireno) ha sido explicado en el apartado III.3.1

⁴¹ <http://www.lariva.com/> [Acceso on line 20/5/2015]

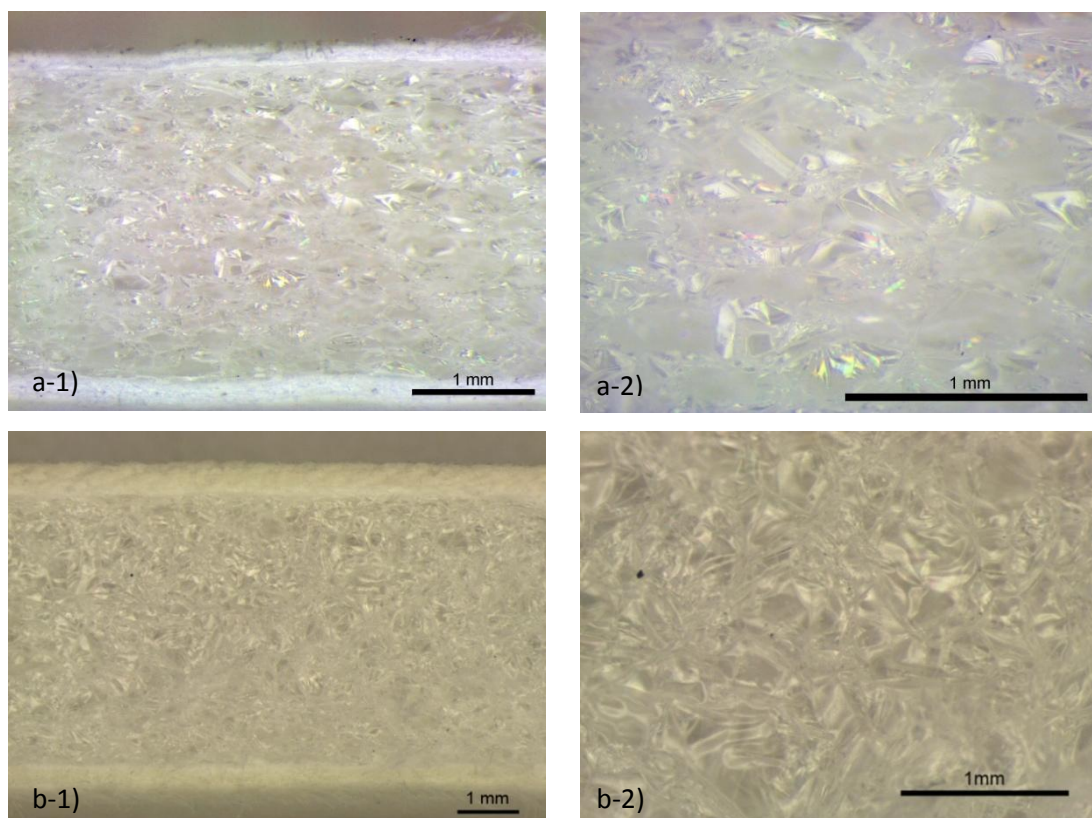


Fig. VI.112. Cartón pluma neutro con núcleo de PS. Imágenes obtenidas por ME: a) Cartón pluma suministrado por "La Riva"; b) Cartón pluma marca Fomecor®, suministrado por Productos de Conservación. a-1 y b-1) material laminar compuesto con núcleo espumado; a-2) y b-2) núcleo espumado de célula cerrada

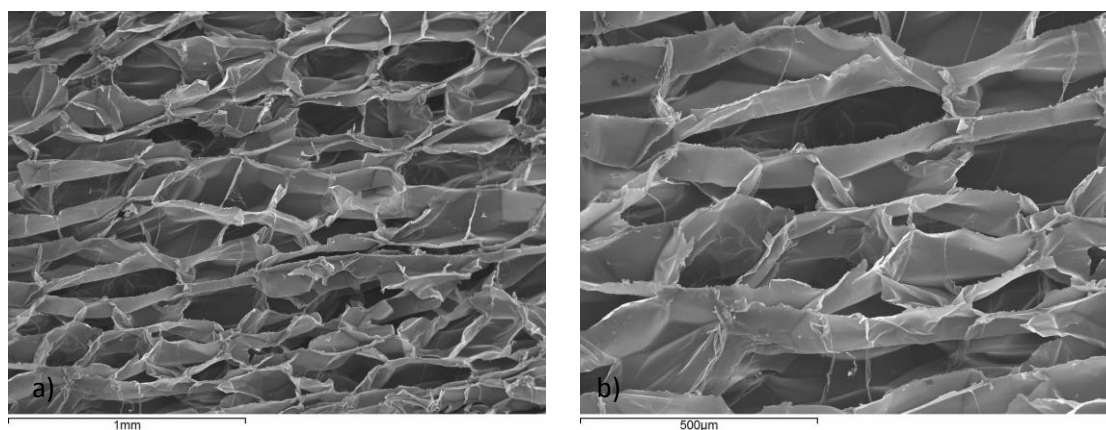


Fig. VI.113. Cartón pluma neutro con núcleo de PS (Fomecor®). Imágenes obtenidas por SEM(SE). Diferentes detalles de la célula (cerrada) del núcleo interno.

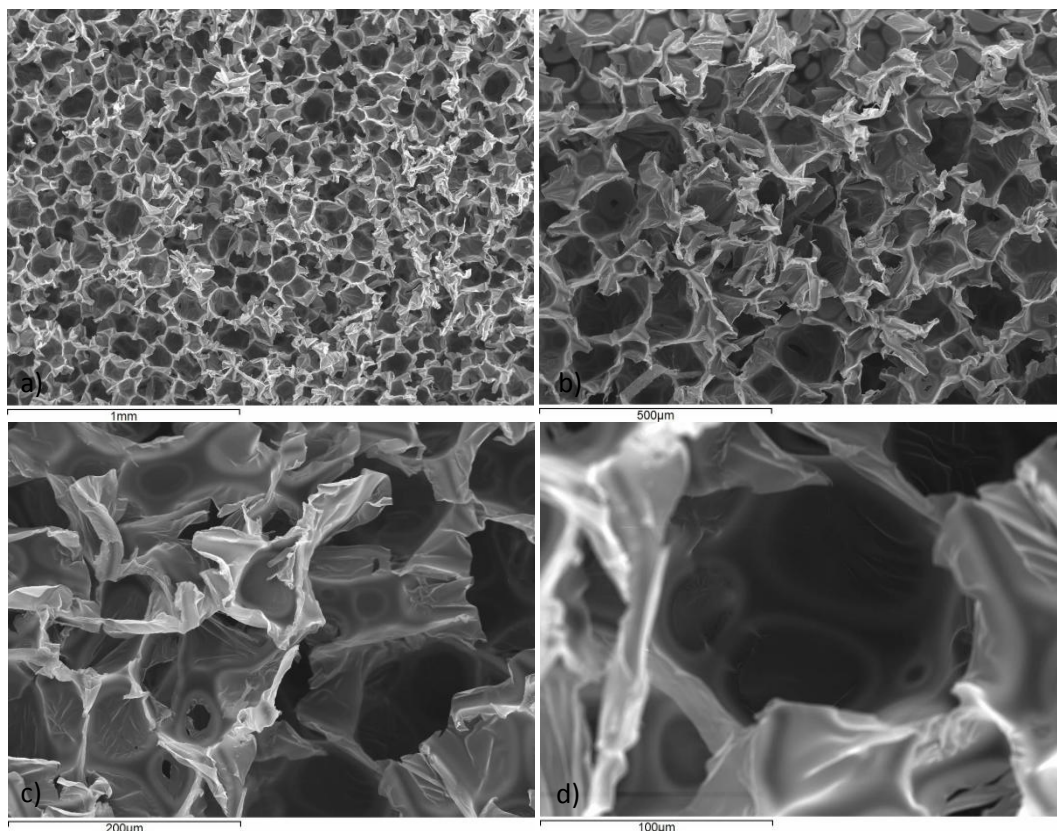
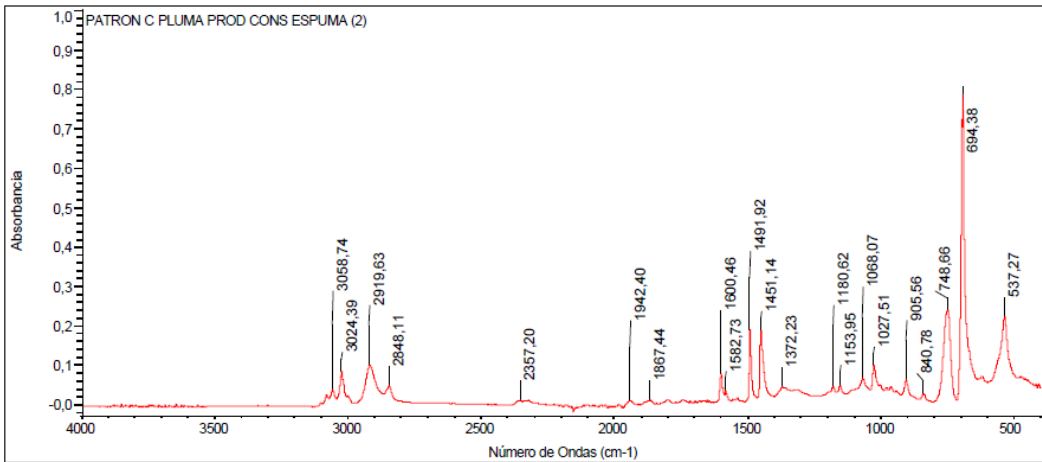


Fig. VI.114. Cartón pluma neutro con núcleo de PS (suministrado por la casa comercial "La Riva"). Imágenes obtenidas por SEM(SE). Diferentes detalles de la célula (cerrada) del núcleo espumado.

Espectros FTIR-ATR

Los análisis por espectroscopia FTIR-ATR se han realizado sobre el núcleo interno espumado y sobre la cartulina externa. La Tabla VI.48 corresponde al espectro del núcleo en el que resultan evidentes las bandas correspondientes al poliestireno: $\nu = \text{C-H}_{\text{anillo aromático}}$ ($3082, 3059$ y 3024cm^{-1}), ν_{as} y ν_{s} $-\text{CH}_2-$ (2920 y 2848cm^{-1}), sobretonos $\text{anillo aromático monosustituido}$ ($1940, 1866$ y 1800), $\text{C}=\text{C}_{\text{anillo aromático}}$ ($1601, \text{ca. } 1583, 1492$ y 1451), $\delta_{\text{as en el plano}}$ and $\delta_{\text{s en el plano}}$ $\text{C-H}(-\text{CH}_2-)$ (1371 y 1311), $\delta_{\text{en el plano}} = \text{C-H}$ ($1181, 1154, 1068$ y 1027), $\delta_{\text{fuera del plano}} = \text{C-H}$ ($906, 841$ y 749), $\delta_{\text{en el plano anillo aromático}}$ (695 y 537). Obviamente, el resultado ha sido similar en los dos cartones pluma.

Tabla VI.48. Bandas de absorción y espectro FTIR-ATR del núcleo espumado de poliestireno (PS)

MATERIAL (Producto comercial)
Cartón pluma neutro Fomecor®, Cartón pluma suministrado por "La Riva"
Espectro FTIR-ATR

Principales bandas IR identificadas (cm ⁻¹)
ν = C-H anillo aromático (ca. 3082, ca. 3059 and ca. 3024), ν_{as} y ν_s -CH ₂ - (ca. 2920 and ca. 2848), Sobretonos anillo aromático monosustituido (ca. 1940, ca. 1866 y ca. 1800), C=C anillo aromático (ca. 1601, ca. 1583, ca. 1492 y ca. 1451), δ_{as} en el plano and δ_s en el plano C-H (-CH ₂ -) (ca. 1371 y ca. 1311), δ_{en} en el plano = C-H (ca. 1181, ca. 1154, ca. 1068 y ca. 1027), δ_{fuera} del plano = C-H (ca. 906, ca. 841 y ca. 749), δ_{en} el plano anillo aromático (ca. 695 y ca. 537)
El espectro FTIR-ATR del núcleo espumado del cartón pluma neutro suministrado por "La Riva" es similar

En lo que respecta a los análisis de la cartulina externa hay ciertas diferencias en los resultados correspondientes al cartón pluma neutro Fomecor®, que ha sido adquirido a través de la empresa Productos de Conservación, y el cartón pluma suministrado por la empresa "La Riva".

En el primer caso, en el espectro FTIR-ATR se han identificado las bandas de la celulosa [FABIYI *et al.*, 2007; SCHWANNINGER *et al.*, 2004; LISPERGUER *et al.*, 2009]; éstas son: ν OH (3328 y 3290cm⁻¹), ν CH (2898 y 2871cm⁻¹), ν CH₂ (2853 cm⁻¹), agua absorbida (1633 cm⁻¹), δ_{en} en el plano OH (1450, 1334,1203, 698 y 658 cm⁻¹), δ_s CH₂ (1427 cm⁻¹), δ CH (1367 y 1281 cm⁻¹), δ_{aleteo} CH₂ (1315 cm⁻¹), ν_{as} COC (1160 cm⁻¹), ν_{as} del anillo (1103 cm⁻¹), vibración de esqueleto CO (1050, 1026, 1000 y 985 cm⁻¹), ν_{as} fuera del anillo (896 cm⁻¹), vibración ligera del anillo (812 cm⁻¹) y $\delta_{balanceo}$ CH₂ (750 cm⁻¹).

También se han identificado las bandas de la calcita (CaCO_3): ν_{as} C-O (1421 cm^{-1}), δ fuera del plano C-O (876 cm^{-1}) y δ en el plano (710 cm^{-1}). La calcita (CaCO_3) ha sido añadida como carga y contribuye al color blanco de la cartulina; además aporta reserva alcalina a la celulosa y mejora su calidad desde el punto de vista de su uso en el campo de la conservación de obras de arte. En la figura VI.115 se muestra el espectro de la cartulina externa del cartón pluma Fomecor® y los espectros de referencia de la celulosa y de la calcita.

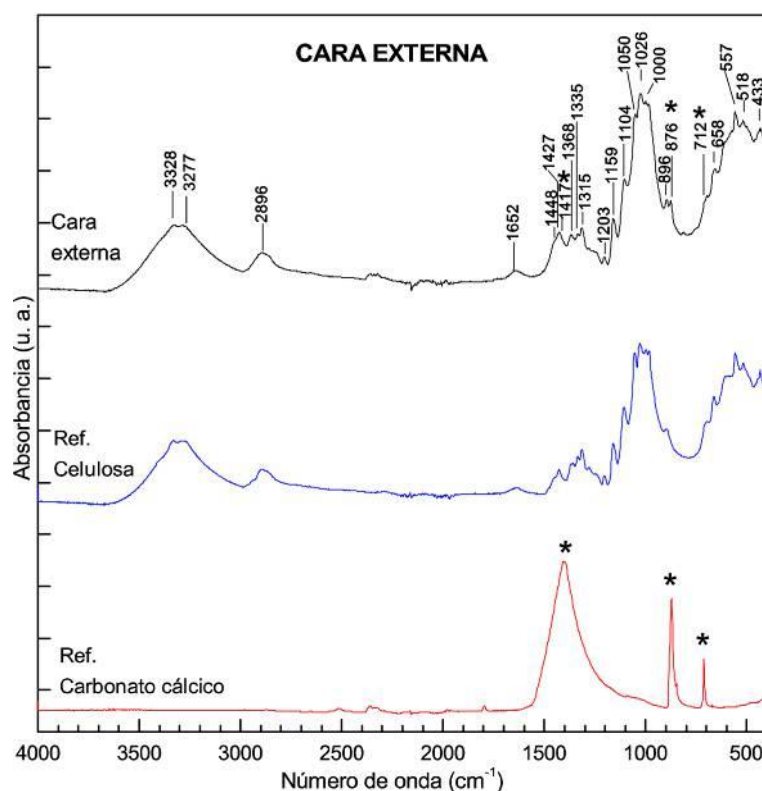


Fig. VI.115. Espectro FTIR-ATR de la cartulina (cara externa) del cartón pluma Fomecor®. Espectros de referencia de la celulosa y de la calcita. Las bandas marcadas con asterisco corresponden a la calcita.

Sin embargo, en el caso del cartón pluma "La Riva", en el espectro de la cartulina, además de las bandas de la celulosa y la calcita, también se han detectado bandas que pueden ser atribuidas a la lignina [LIANG, 1972; FABIYI *et al.*, 2007; SCHWANNINGER *et al.*, 2004]; éstas son la banda resultante de la vibración conjunta del esqueleto del anillo aromático y la banda de vibración de tensión del grupo carbonilo ν C=O (1594 cm^{-1}) y la vibración esqueleto del anillo aromático (1508 cm^{-1}). Por tanto, en este caso la pasta utilizada en la elaboración de este tipo de cartulina es de tipo

mecánico o semiquímico, con restos de lignina. Estos resultados serán nuevamente discutidos y con más detalle en el Capítulo VII, apartado VII.3.

VI.4.2. CARTÓN PLUMA CON RECUBRIMIENTO Y CON NÚCLEO DE POLIESTIRENO

Dentro de esta categoría se ha estudiado un cartón pluma comercializado como Gatorfoam® y adquirido a través de la empresa Productos de Conservación. La diferencia con respecto a los anteriores es que este último presenta un recubrimiento externo a base de un polímero sintético y que ha sido aplicado sobre la cartulina externa. Este recubrimiento aporta brillo, además de actuar como protección del papel.

Análisis morfológico

El plano transversal de la variedad de cartón pluma Gatorfoam®, (Fig. VI.116) tiene un aspecto similar al observado en el caso del cartón pluma Fomecor® (Véase Fig. VI.112). Es decir se trata de una material espumado de célula cerrada, siendo su tamaño de célula aproximadamente 0,3mm.

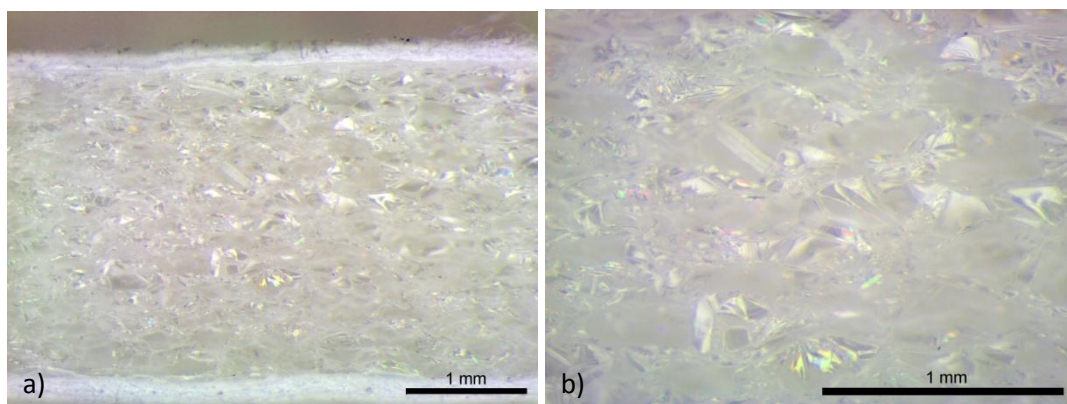


Fig. VI.116. Cartón pluma neutro Gatorfoam® con núcleo de PS. Imágenes obtenidas por ME

Espectros FTIR-ATR

El espectro FTIR-ATR del núcleo espumado del cartón pluma Gatorfoam® es totalmente coincidente con el espectro de referencia del poliestireno (Fig. VI.117); sin embargo, el espectro de la cara externa es muy diferente al obtenido en los casos anteriores.

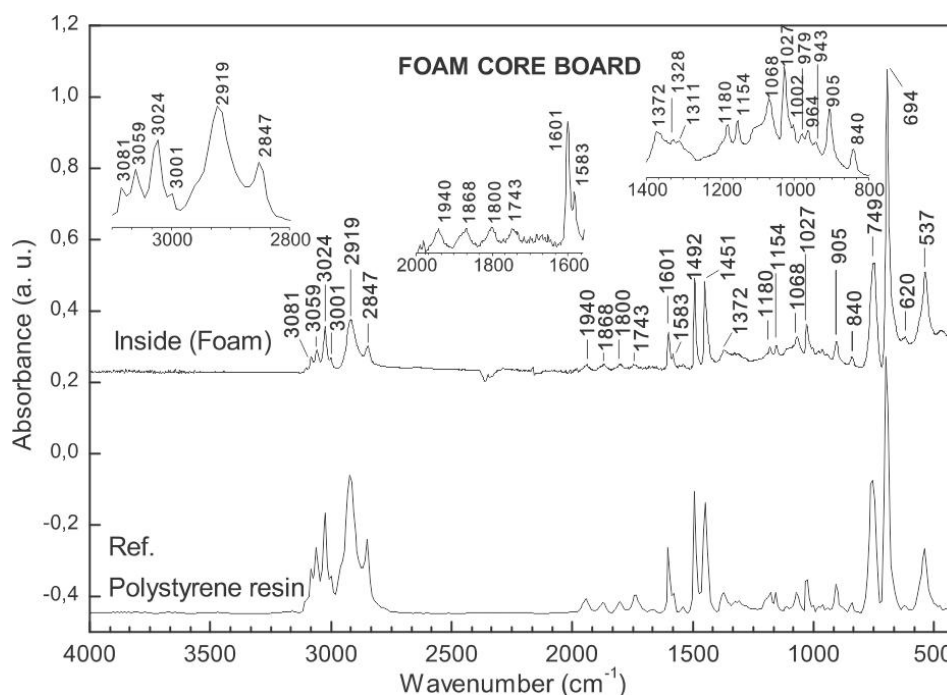


Fig. VI.117. Espectro FTIR-ATR del núcleo espumado del cartón pluma Gatorfoam®. Espectro de referencia del poliestireno.

El espectro correspondiente a la cartulina externa es complejo y un estudio detallado del mismo ha permitido identificar las bandas correspondientes al poli(acetato de vinilo) cuya estructura general se representa en la figura VI.118. Además se ha comprobado la presencia de dos tipos de cargas (Fig. VI.119).

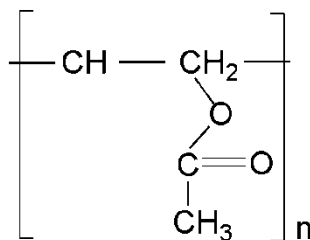


Fig. VI.118. Unidad estructural del poli(acetato de vinilo)

Las bandas asignadas al poli(acetato de vinilo) son: ν_{as} y ν_s $-CH_2-$ (2920 y 2853 cm^{-1}), ν_s $C=O_{ester}$ (1737 cm^{-1}), ν_{as} $C-O$ (1421 cm^{-1}), $\delta_{fuera\ del\ plano}$ $C-O$ (876 cm^{-1}) y $\delta_{en\ el\ plano}$ (710 cm^{-1}), δ_s en el plano $C-H$ ($-CH_2-$) (1375 cm^{-1}), ν $[-C-C(O)-O]$ (1242 cm^{-1}). La otra vibración de tensión característica del grupo éster, ν $[-O-C]$, debería identificarse *ca.* 1020 cm^{-1} , pero está solapada con la banda asignada a una de las cargas.

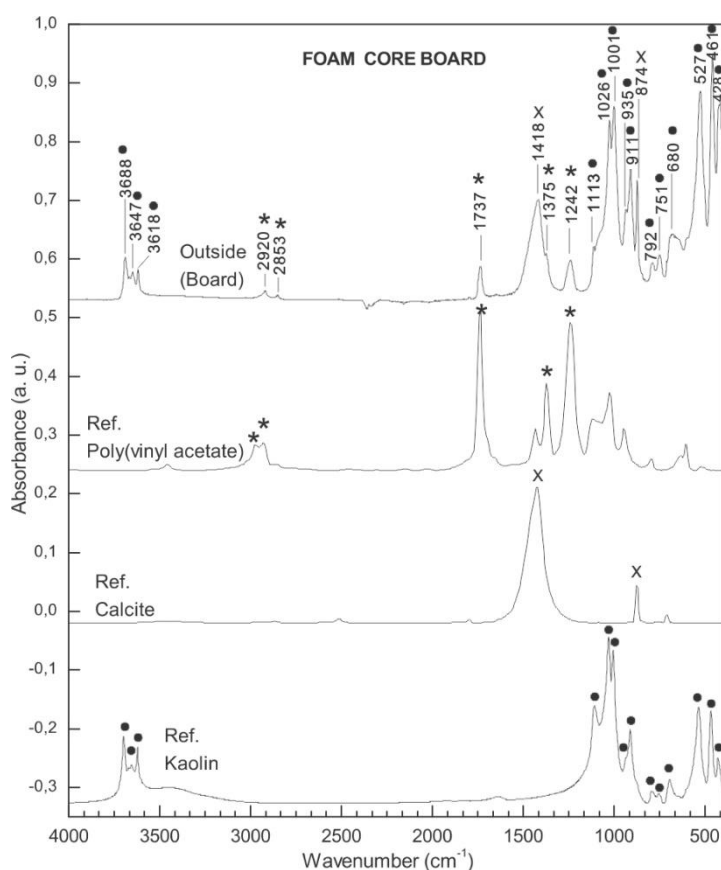


Fig. VI.119. Espectro FTIR-ATR de la cartulina externa del cartón pluma Gatorfoam®. Espectros de referencia del poli(acetato de vinilo), la calcita y el caolín. Las bandas correspondientes a cada una de estas sustancias aparecen con sus correspondientes marcas en el espectro obtenido.

Las cargas añadidas son calcita ($CaCO_3$) y caolín [hidroxi-silicato de aluminio – $Al_2Si_2O_5(OH)$]. La primera ($CaCO_3$) tiene una banda ancha y fuerte a 1418 cm^{-1} y una banda estrecha y de intensidad media a 874 cm^{-1} . Asimismo, al igual que la mayoría de las arcillas, el caolín presenta bandas a: 3688, 3647 and 3618 cm^{-1} . Otras bandas

características aparecen a 1113, 1026, 1001, 935, 911, 792, 751, 680, 527, 463 y 428 cm^{-1} .

Uno de los principales usos del caolín es en la industria papelera. En este ámbito es utilizado como carga en la producción del papel y como recubrimiento para asegurar el brillo de ciertas calidades de papel.

VI.4.3. CARTÓN PLUMA ESTÁNDAR CON NÚCLEO DE POLIURETANO

Este tipo de cartón pluma fue suministrado por la empresa STEM Museos.⁴² Los estudios realizados en esta investigación han puesto de manifiesto que el núcleo espumado de la variedad de cartón pluma suministrado por esta empresa bajo la categoría de "estandar" es de poliuretano (PUR).

Hay que recordar que existen diferentes tipos de espumas de poliuretano; todas ellas se obtienen por reacción de un polialcohol y un poliisocianato, y en esta reacción se libera dióxido de carbono, gas que es responsable de la formación de un material espumado. La unidad estructural común a todos los PUR obedece a la estructura general representada en la figura VI.120. Sin embargo, los restantes grupos o estructuras químicas presentes en el polímero variarán dependiendo del tipo de polialcohol y de poliisocianato de partida.⁴³

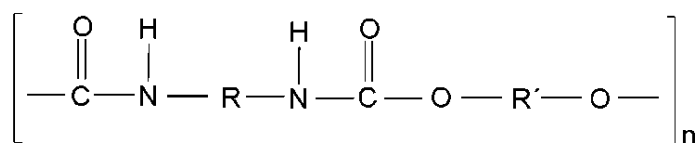


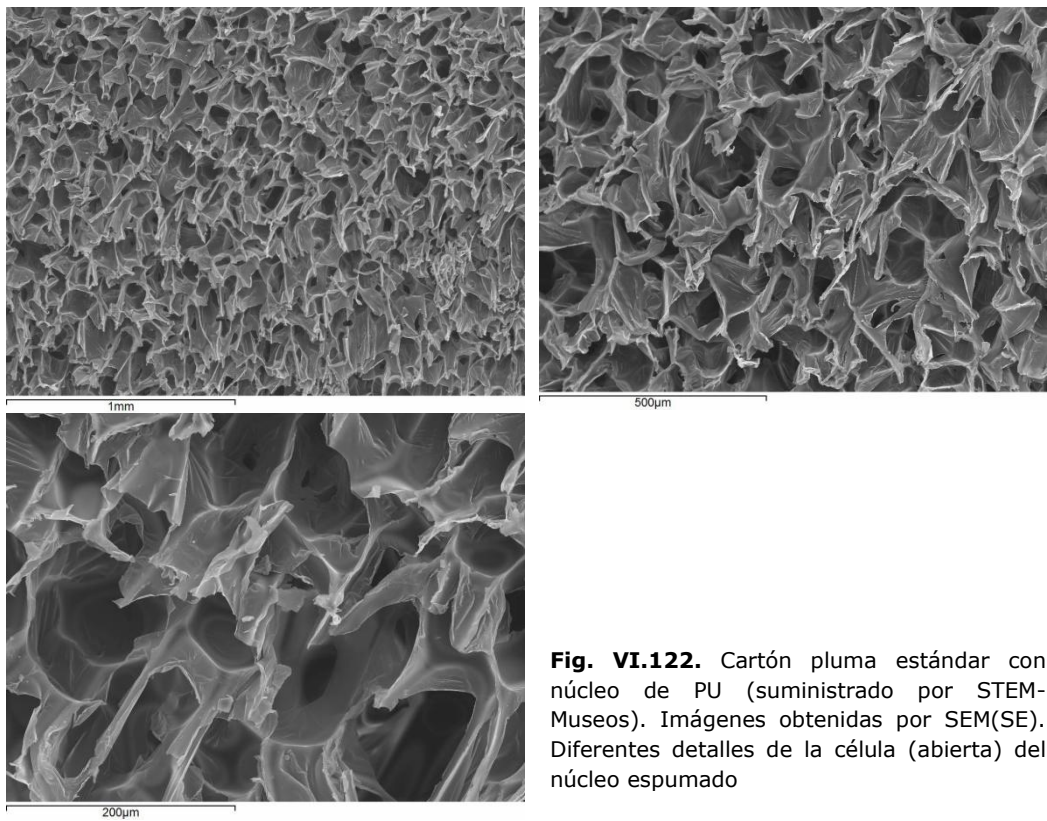
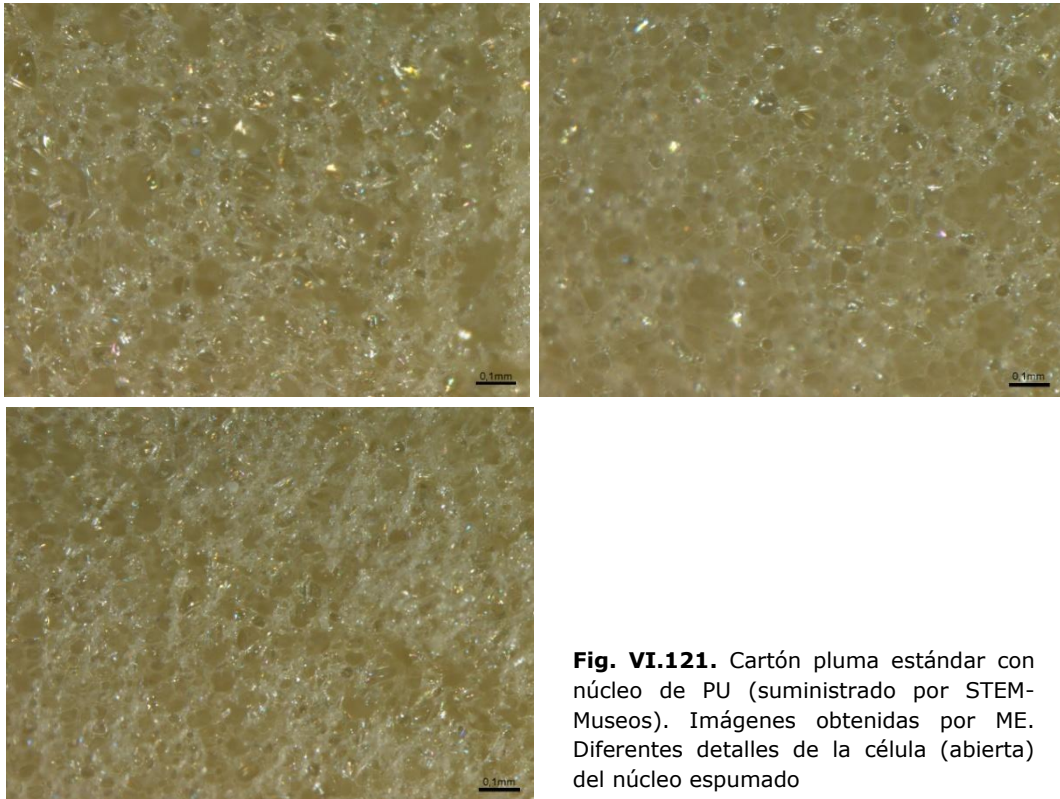
Fig. VI.120. Unidad estructural genérica de un poliuretano

Análisis morfológico

En la figura VI.121 se muestra la imagen obtenida por ME del núcleo espumado y se aprecia que obedecen a la morfología de células abiertas. Esta característica se confirma en las imágenes obtenidas mediante SEM(SE) (Fig. VI.122), observándose que se trata de células de pequeño tamaño y forma alargada, con unas dimensiones aproximadas de 150 μm de longitud y 100 μm de anchura.

⁴² <http://www.stem-museos.com/es/>

⁴³ Estas cuestiones han sido tratadas en el Capítulo III, apartado III.2.1, en la parte dedicada a los poliuretanos.



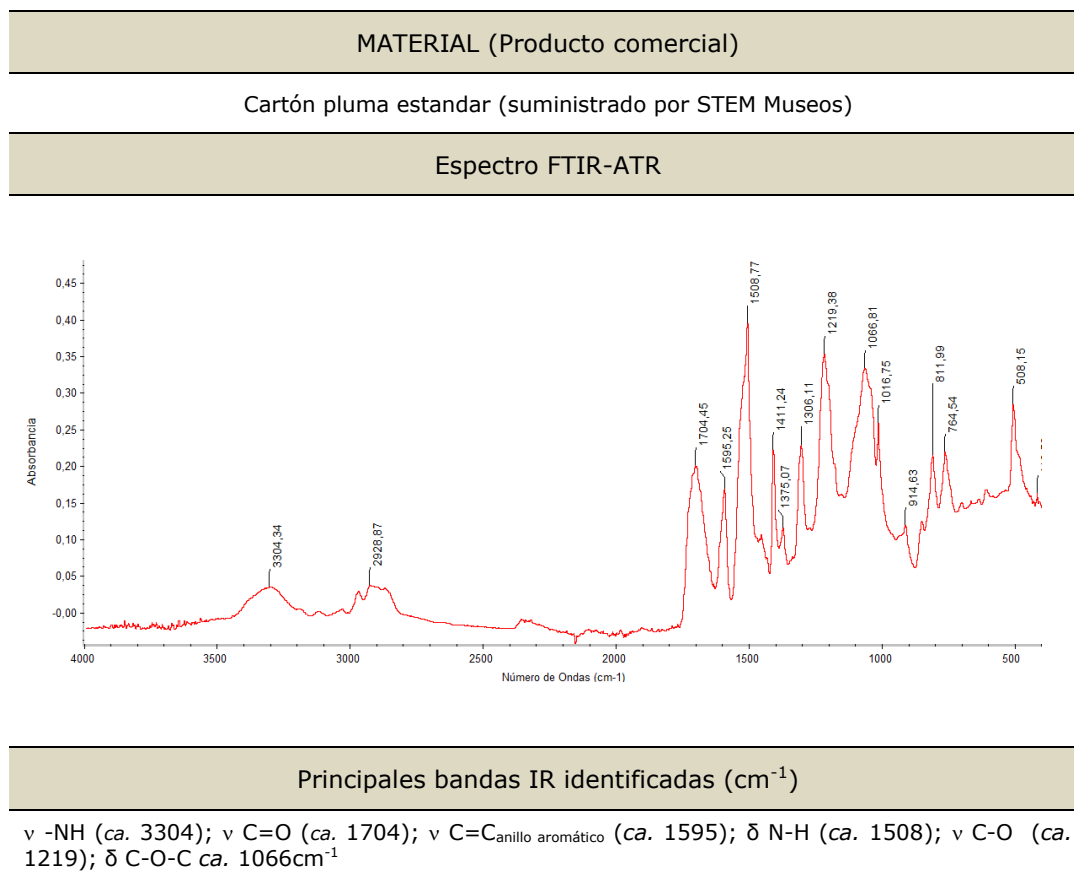
La morfología de las células de los materiales espumados va a repercutir directamente en sus propiedades de aislamiento tanto térmico como mecánico. Las células abiertas hacen que la espuma tenga mayor flexibilidad y mayor capacidad anti-impacto, mientras que las células cerradas dan lugar a materiales menos flexibles, pero con mejor capacidad como aislantes térmicos.

Espectros FTIR-ATR

La interpretación de los espectros IR de las espumas de poliuretano es complicada, puesto que estos polímeros no obedecen a una única composición, pudiendo ser de tipo poliéster-uretano o un poliéter-uretano. En la Tabla VI.49 se recoge el espectro FTIR-ATR del núcleo espumado del cartón pluma estandar suministrado por STEM Museos.

La identificación de las bandas se ha llevado a cabo teniendo en consideración los grupos característicos de la unidad estructural de este tipo de polímeros. En primer lugar hay que considerar que la banda asociada a la vibración de tensión del grupo carbonilo del grupo uretano (amida I) aparece dentro del intervalo 1740-1680cm⁻¹. En nuestro caso, esta banda (ν C=O) aparece a 1704 cm⁻¹. Otra banda asociada al grupo uretano es la que corresponde a la vibración de flexión del grupo N-H (amida II) que puede aparecer entre 1550 y 1500 cm⁻¹, y en este caso se ha identificado a 1508cm⁻¹. Otra banda característica de este grupo es la vibración de tensión ν N-H que aparece a 3304cm⁻¹. Otras bandas de interés son ν C=C_{anillo aromático} detectada a 1595cm⁻¹, ν C-O a 1219cm⁻¹, δ C-O-C a 1066cm⁻¹, respecto a estas dos últimas la primera (1219cm⁻²) es ligeramente más intensa que la segunda de lo que se puede deducir que es un poliéster-uretano.

Tabla VI.49. Bandas de absorción y espectro FTIR-ATR del núcleo espumado de poliuretano (PUR)



CAPÍTULO VII

COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS. RESULTADOS EXPERIMENTALES

VII. 1 INTRODUCCIÓN

Todos los polímeros modifican su composición original transcurrido un cierto período de tiempo y estas modificaciones se ven favorecidas por la acción aislada o combinada de determinadas condiciones ambientales [HORIE ET AL, 2003]. El tipo de transformaciones experimentadas, su intensidad y la velocidad a la que se producen están promovidos por diferentes factores, entre los que destaca la propia composición del material, sus propiedades físicas y su procesado [CELINA, 2013].

Como ya se ha descrito en el Capítulo IV (apartado IV.3), la reactividad química de los polímeros está determinada por la naturaleza de los grupos químicos presentes, tales como: dobles enlaces ($>C=C<$), grupos hidroxilo ($-OH$), carbonilo ($>C=O$), éster [$-C(O)-O-$], amida [$-C(O)-NH-$] y carbonato [$-O-C(O)-O-$], a lo que hay que añadir la presencia de carbonos terciarios, al ser éstos puntos por donde se pueden iniciar procesos de oxidación. Por otra parte, el grado de cristalinidad y la temperatura de transición vítrea (T_g) se verán afectados por su degradación.

Las principales consecuencias de la degradación polimérica son cambios en la apariencia y propiedades del material, entre las que se destacan las variaciones cromáticas (principalmente amarilleamiento), pérdida de brillo, pegajosidad, grietas, cambios de solubilidad y liberación de COVs. Todos estos cambios son efectos importantes que deben ser considerados en la conservación de los campo de bienes culturales [SHASHOUA, 2008; DE LA ROJA ET AL, 2013; LAZZARI ET AL, 2011]

Como ya se ha indicado, uno de los objetivos de esta investigación ha sido establecer el comportamiento a largo plazo de los materiales estudiados, por esta razón, se ha procedido a someterlos a unas condiciones de envejecimiento artificial acelerado, siguiendo los protocolos de envejecimiento explicados en el Capítulo V (apartado V.3). De esta manera ha sido posible estudiar la relación existente entre la composición del material, las transformaciones observadas y las condiciones de envejecimiento ensayadas [SAN ANDRÉS ET AL., 2011].

Puesto que la fotodegradación es uno de los procesos químicos más comúnmente asociados a la degradación de los polímeros, en esta Tesis se ha considerado oportuno estudiar el efecto que la radiación electromagnética provoca sobre los materiales investigados. No obstante, también se ha realizado el envejecimiento de ciertos materiales bajo variables de humedad y temperatura.

En este Capítulo se exponen los resultados obtenidos tras el proceso de envejecimiento artificial aplicado a los materiales seleccionados. Se han determinado los cambios químicos experimentados y los efectos provocados en sus propiedades iniciales. Además, se incluye una propuesta de posibles mecanismos asociados a estas reacciones de degradación en base a lo explicado en el Capítulo IV (apartado IV.3).

En todos los casos se ha realizado un estudio comparativo de los resultados de los análisis y ensayos realizados antes, durante y después del proceso de envejecimiento, según los intervalos de tiempo especificados en los protocolo de envejecimiento (apartado V.3, Tablas V.3-V.5).

VII.2.COMPORTAMIENTO DE MATERIALES ESTUDIADOS: CAMBIOS OBSERVADOS

Todos los materiales sometidos a procesos de envejecimiento han sido estudiados previamente y los resultados correspondientes a su composición, morfología y propiedades físico-químicas más importantes han sido descritos detalladamente en el Capítulo VI.

Según se recoge en los siguientes apartados, los materiales ensayados muestran distintos comportamientos en las condiciones de envejecimiento aplicadas. Además de explicar los cambios observados, tanto en lo que respecta a la composición

química como en lo que se refiere a las propiedades físicas, en ciertos casos se ha hecho un estudio comparativo de diferentes materiales. Este es el caso de las fundas fotográficas (JCR y SECOL), los cartones pluma y las distintas variedades de poliolefinas laminadas (Cellaire[®], Propore[®] y Lampraseal[®]). Los materiales incluidos dentro de cada uno de estos grupos de materiales tienen aplicaciones similares en el campo de la Conservación y Restauración,¹ por esta razón se ha considerado oportuno realizar un estudio comparativo de los mismos.

Los resultados obtenidos se exponen siguiendo una estructura similar a la del Capítulo VI, es decir, por familias de polímeros, incluyendo un apartado específico para los cartones pluma. En todos los casos se trata de los resultados que corresponden a los materiales envejecidos; no obstante, para una mejor interpretación y discusión de los mismos se ha hecho un estudio comparativo con los resultados obtenidos antes del proceso de envejecimiento.

Se han estudiado las variaciones de su composición química, determinadas mediante espectroscopía FTIR-ATR, Py-CG-MS, TGA y DSC. También se han determinado los cambios referidos a su resistencia, evidenciados mediante ensayos de tracción, y sus variaciones morfológicas, mediante técnicas microscópicas (ME, MO y SEM). Otros estudios han estado dirigidos a estudiar la evolución de sus propiedades colorimétricas, mediante espectrofotocolorimetría y las modificaciones en el tamaño molecular, mediante cromatografía de exclusión por tamaño molecular (SEC) [SAN ANDRÉS ET AL., 2013].

Resulta de especial interés el estudio del color, pues las reacciones de degradación oxidativa, van asociadas a una variación cromática que se cuantifica mediante ensayos colorimétricos. También es importante el estudio de la variación de la masa molecular del polímero, puesto que tiene relación con posibles reacciones de envejecimiento que provocan la escisión de cadenas. Con esta finalidad, los materiales pertenecientes a la familia de las poliolefinas, han sido analizados mediante SEC, ya que esta técnica proporciona la distribución completa de masas moleculares de una muestra y, por tanto, permite evaluar la ruptura de cadenas debida al envejecimiento.

¹ En el Capítulo VI se han descrito las aplicaciones de estos materiales y se han mostrado numerosos ejemplos.

VII. 2.1. POLIOLEFINAS

Los materiales estudiados dentro de la familia de las poliolefinas han sido varios. En un primer grupo se encuentran aquellos cuya composición química responde a un poli(etileno) de baja densidad (LDPE); estos son: Cellaire[®], Ethafoam[®] y Plastazote[®]. Como ya se ha visto en el Capítulo VI (apartado VI.3.1), todos ellos tienen una morfología similar, responden a la categoría de materiales espumados de célula cerrada y se utilizan en Conservación-Restauración como sistemas de protección y aislantes térmicos y mecánicos en procesos de embalajes, almacenamiento y montaje.

Después de su envejecimiento en cámara de radiación arco-Xenon aplicando los ciclos de envejecimiento recogidos en la Tabla V.3 (según norma UNE-EN ISO 4892-2),² se han realizado los correspondientes análisis y medidas. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto ciertos cambios en su composición inicial, y modificaciones en sus propiedades y tamaño molecular, todo ello acompañado de un ligero cambio cromático (amarilleamiento). Estas variaciones pueden ser atribuidas a procesos de oxidación, iniciados a partir de los carbonos terciarios (puntos reactivos) presentes en el polietileno de baja densidad.

En lo que respecta a su composición, las variaciones experimentadas se pueden observar en la Figura VII.1, en la que se recogen los espectros FTIR-ATR del Cellaire[®] (espuma de LDPE).³ Tal y como se indica en la propia figura, estos espectros corresponden a cada uno de los ciclos de envejecimiento bajo radiación arco-Xenon, incluyendo, además, el de la muestra sin envejecer (0h de envejecimiento). Se pueden apreciar ciertas diferencias que se intensifican según avanzan las horas de exposición, siendo más evidentes al final del último ciclo de envejecimiento (1800h de exposición + 240 h de oscuridad).

Estos cambios aparecen en torno a 3400cm^{-1} , región de vibración de tensión del grupo hidroxilo, en la que se aprecia una suave banda muy ancha que pertenece al solapamiento de bandas correspondientes a grupos hidroperóxidos y alcohol (Fig. VII.2a). Sin embargo, es más importante la variación que se detecta en la región del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), que se muestra en detalle en la figura VII.2b. La forma de esta

² Recuérdese que estos ciclos de envejecimiento incluyen las horas de exposición de las muestras a la radiación arco-Xenon y las horas de mantenimiento en la oscuridad.

³ Hay que señalar que los espectros FTIR-ATR de las muestras de Ethafoam[®] y Plastazote[®] envejecidas son similares.

banda permite intuir que se ha formado más de un grupo funcional. Para confirmar esta hipótesis y separar las bandas correspondientes a estos distintos grupos se ha aplicado la técnica matemática de deconvolución. (Fig. VII.2c)

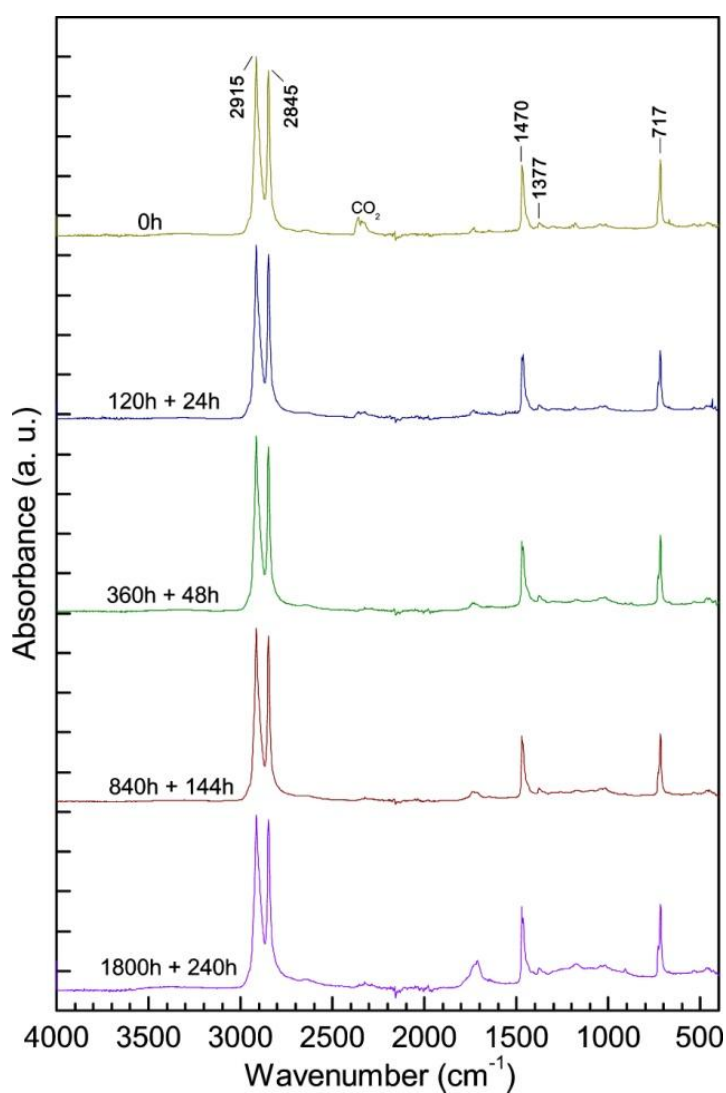


Fig. VII.1. Cellaire® lámina espumada de LDPE. Espectros FTIR-ATR de una muestra sometida a los diferentes ciclos de envejecimiento arco-Xenon

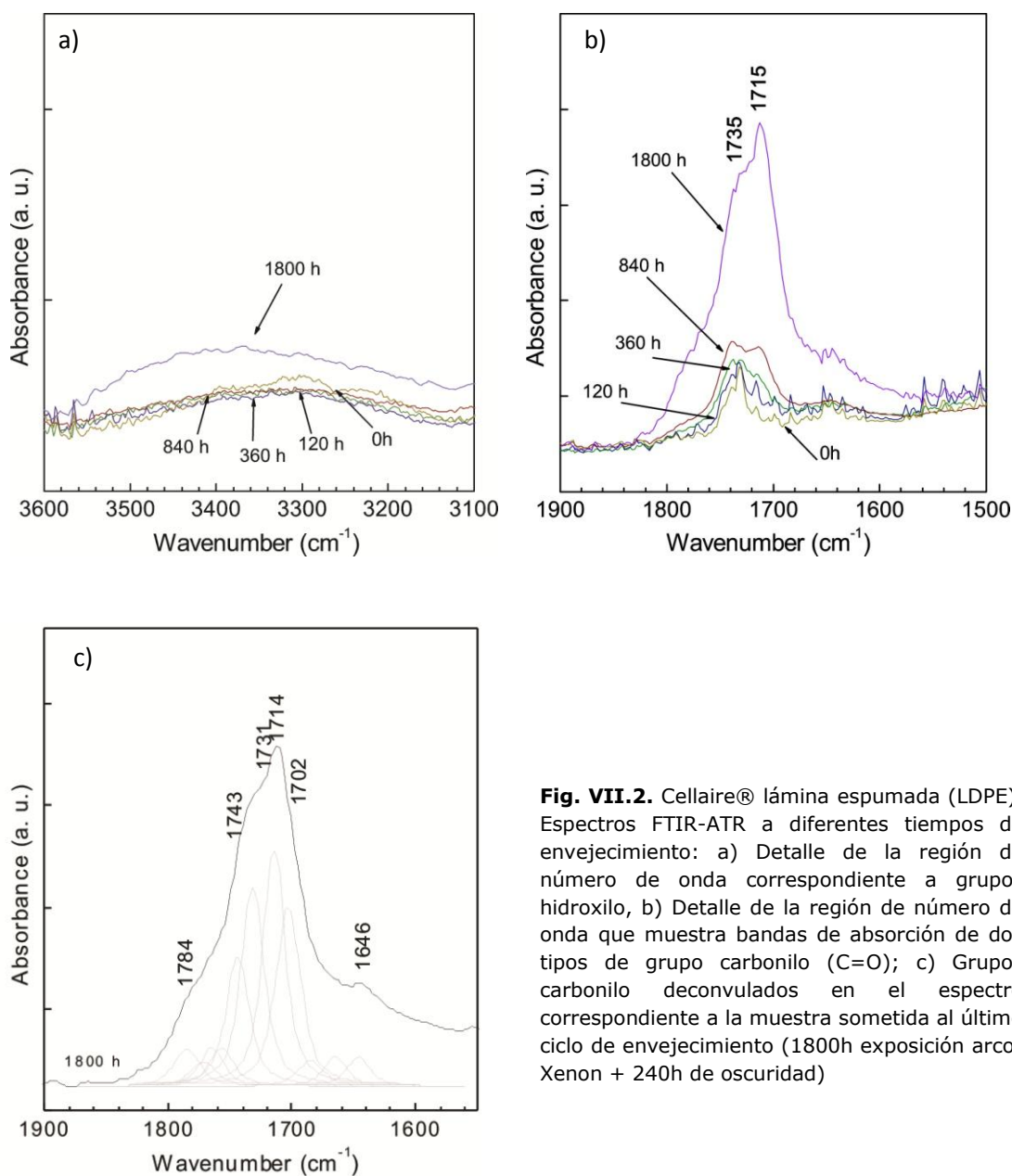


Fig. VII.2. Cellaire® lámina espumada (LDPE). Espectros FTIR-ATR a diferentes tiempos de envejecimiento: a) Detalle de la región de número de onda correspondiente a grupos hidroxilo, b) Detalle de la región de número de onda que muestra bandas de absorción de dos tipos de grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$); c) Grupos carbonilo deconvueltos en el espectro correspondiente a la muestra sometida al último ciclo de envejecimiento (1800h exposición arco-Xenon + 240h de oscuridad)

En la figura VII.2.c se pueden diferenciar claramente los cinco grupos funcionales que contribuyen a la formación de esta banda: γ -lactona (ca. 1784 cm^{-1}), aldehídos (ca. 1743 cm^{-1}), ester (ca. 1731 cm^{-1}), cetona (ca. 1714 cm^{-1}), grupo carboxílico (ca. 1702 cm^{-1}) y, por último, una banda a 1646 cm^{-1} asignada a la vibración de la instauración del grupo vinilo (Fig. VII.3).

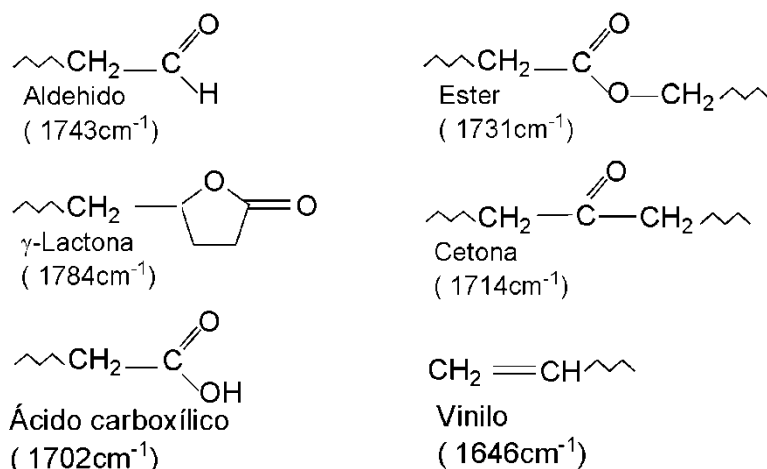


Fig. VII.3. Grupos identificados en el espectro FTIR-ATR (región del grupo carbonilo) en la muestra de Cellaire® sometida al último ciclo de envejecimiento (1.800h de exposición + 240h de oscuridad)

La formación de estos compuestos carbonilos durante la fotooxidación del poli(etileno) se puede explicar atendiendo a su degradación fotoquímica [LACOSTE, 1991], en la que compiten reacciones de entrecruzamiento y escisión de cadenas. Este proceso de degradación sigue un mecanismo vía radicalica a través de etapas sucesivas que llevan a la formación de diferentes compuestos oxigenados y compuestos vinílicos; todo ello acompañado de la fragmentación de la cadena polimérica. Han sido propuestos varios mecanismos para explicar la formación de estos compuestos [CRUZ, 1994; KARLSSON, 1997; KHABBAZ, 1999; GUGUMUS, 2000; GUGUMUS, 2002; GUGUMUS, 2007].

Los mecanismos que se recogen en la figuras VII.4 y VII.5 muestran las reacciones implicadas en la formación de los grupos cetónicos y vinílicos y en la escisión de la cadena polimérica. En la primera etapa del mecanismo propuesto en la figura VII.4 se produce la ruptura homolítica de las uniones C-H, promovida por la radiación electromagnética, y la consiguiente formación de radicales libres que reaccionan con el O₂ formando radicales peróxido inestables (R-O-O·). Estos radicales reaccionan con moléculas de poli (etileno) (R-H) y forman radicales hidroperóxido (R-O-O-OH) y el correspondiente radical libre (R·) (etapa 2). Siguiendo un proceso fotolítico, los grupos hidroperóxido se transforman nuevamente en grupos alcoxi (etapa 3) que, finalmente se transforman en grupos carbonilo (cetónicos) (etapa 4).

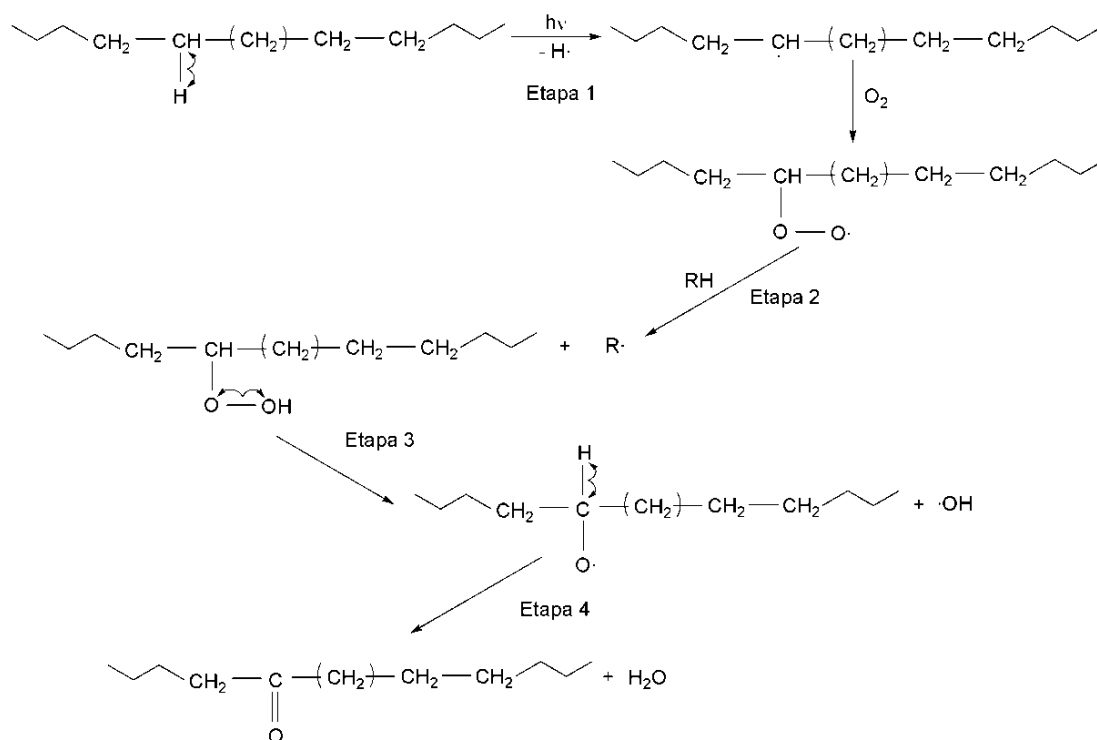
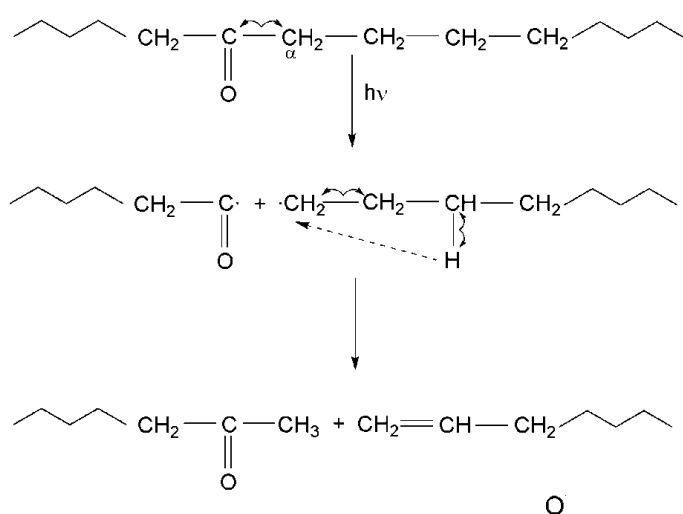


Fig. VII.4. Fotooxidación del poli(etileno). Principales reacciones implicadas en la formación de grupos carbonilo ($>C=O$)

Los compuestos cetónicos formados pueden experimentar procesos fotolíticos siguiendo mecanismos de reacción Norrish tipo I y Norrish tipo II, que explicarían la aparición de grupos vinílicos y la ruptura de las cadenas (Fig.VII.5). Según la reacción Norrish tipo I, la ruptura radicalica se produce en el $C\alpha$ del enlace $C-C$ y según la reacción Norrish tipo II, en la ruptura radicalica interviene la unión $C-H$ del $C\gamma$ y el grupo carbonilo ($>C=O$).

Norrish Tipo I



Norrish Tipo II

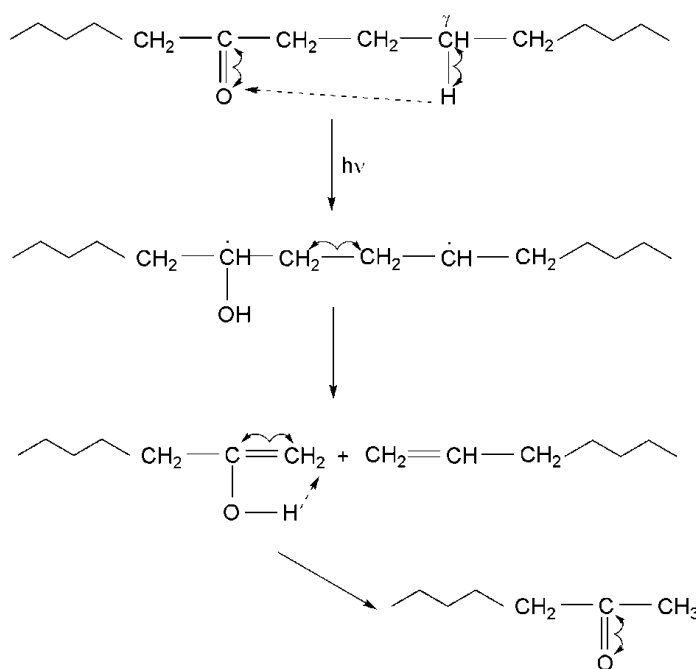


Fig. VII.5. Fotooxidación del poli(etileno). Principales reacciones implicadas en la formación de grupos vinilo ($>\text{C}=\text{C}<$) y escisión de la cadena polimérica. Norrish tipo I: ruptura radicalica de la unión C-C del $\text{C}\alpha$; Norrish Tipo II: ruptura radicalica de la unión C=O y del enlace C-H del $\text{C}\gamma$

Los mecanismos de degradación del LDPE y del HDPE son similares pero la presencia de los C terciarios y las ramificaciones presentes en la cadena principal del LDPE hacen que éstos sean más intensos [SETNESCU ET AL., 1998]. A este respecto, en

la Figura VII.6 se muestran los espectros FTIR-ATR de la cara interna de la funda SECOL, cuya composición responde a un poli (etileno) de alta densidad (HDPE). Estos espectros corresponden al material tras ser sometido a diferentes ciclos de envejecimiento arco-Xenón. Se aprecia una ligera modificación en la banda de absorción correspondiente al grupo carbonilo (1716cm^{-1}) a partir de 840h de exposición del material a la radiación (tercer ciclo de envejecimiento). Si se comparan estos resultados con los que corresponden al LDPE (Figs. VII.1 y VII.2), se constata que el HDPE es más resistente a la fotooxidación.

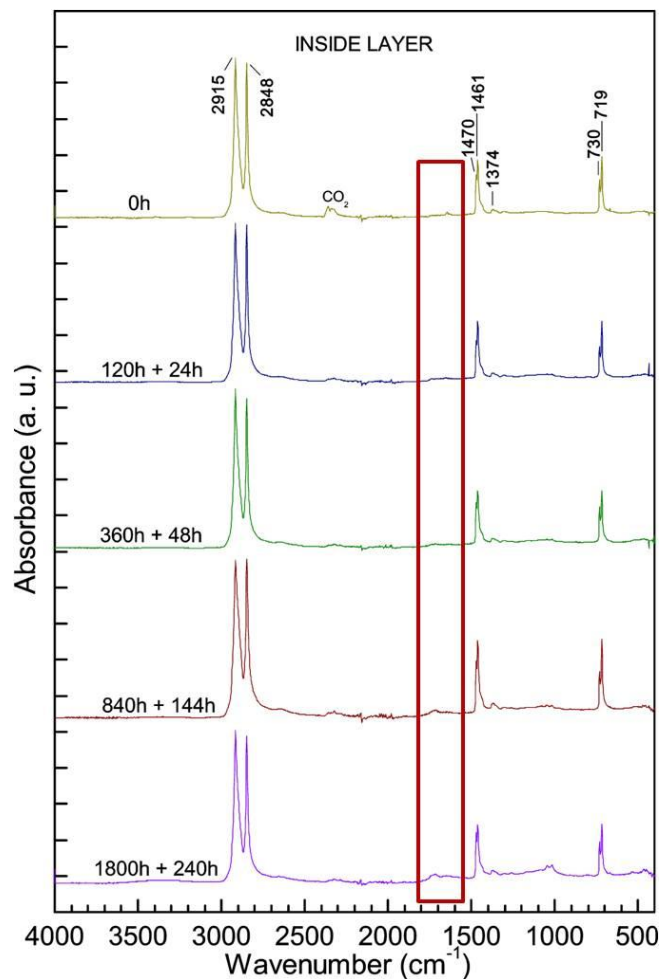


Fig. VII. 6. Espectros FTIR-ATR de la funda SECOL® (cara interna de HDPE) a distintos tiempos de envejecimiento arco-Xenon

Los cambios químicos asociados a los procesos de fotooxidación del LDPE provocan una ligera variación de color, tal y como se constata de las medidas colorimétricas realizadas, cuyos resultados se recogen en la Tabla VII.1 y se

representan en el diagrama CIELab (Fig. VII.7). Teniendo en cuenta que un valor de tono (h_{ab}^*) de 90° va asociado a un color amarillo, se puede aproximar que estos cambios implican un amarilleamiento. Sin embargo, hay que señalar que en todas las medidas el croma (C_{ab}^*) es muy bajo (entre 1,60 y 2,50) y la claridad (L^*) muy elevada (entre 85 y 90). Por tanto, en todos los casos el material es prácticamente acromático y la variación de color experimentada es inapreciable a simple vista.

Tabla VII.1. Coordenadas de color L^* , a^* , b^* y diferencias de color (ΔE_{ab}^*) del Cellaire® envejecido bajo la radiación arco-Xenon

Tiempo Envejecimiento (arco-Xenon + oscuridad)	L^*	a^*	b^*	C_{ab}^*	h_{ab}	ΔE_{ab}^*
Referencia	85,65±0,50	0,41±0,02	1,54±0,02	1,60±0,09	74,96±0,78	
120h + 24h	85,69±0,93	0,43±0,02	1,57±0,17	1,62±0,17	74,65±1,07	0,70±0,53
360h + 48h	87,07±0,69	0,43±0,04	1,79±0,13	1,84±0,14	76,45±1,12	1,45 ±0,64
840h + 144h	87,41±0,70	0,39±0,05	2,46±0,10	2,49±0,09	80,94±1,49	1,99±0,65
1800h + 240h	89,52±0,63	0,43±0,05	2,42±0,31	2,46±0,31	79,91±0,82	3,99±0,99

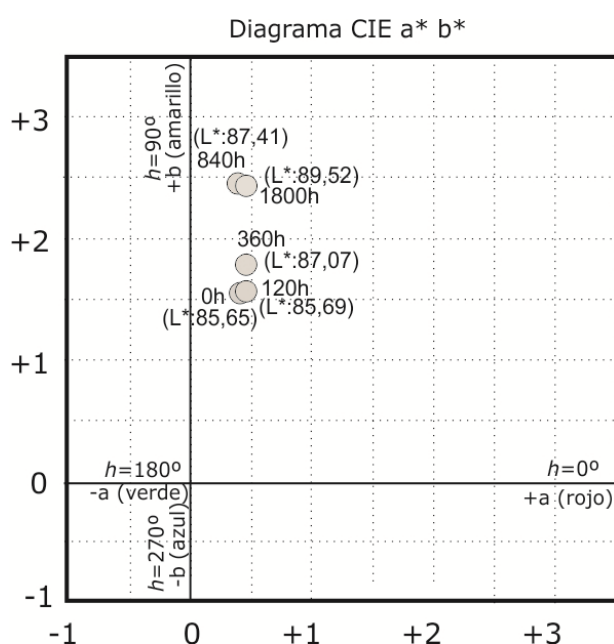


Fig.VII.7. Diagrama CIEab Cellaire® (LDPE espumado). Muestra de referencia (0h) y muestras envejecidas bajo radiación arco-Xenon

Para poder cuantificar el grado de oxidación de los polímeros, en general, y del PE en particular se recurre a la determinación del índice de carbonilo (I_{CO}), definido como el cociente entre la intensidad de la banda de absorción (en modo absorbancia)

correspondiente al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) (1714cm^{-1}) y la intensidad, en modo absorbancia, de la banda de deformación del grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) (1470 cm^{-1}):

$$I_{\text{CO}} = \frac{A_{1714}}{A_{1470}}(10)$$

La figura VII.8a muestra la curva que corresponde a la evolución del índice de carbonilo en un material de LDPE (Cellaire®); se puede observar que es un proceso autocatalítico en el que la cantidad y la tasa de captación de oxígeno aumenta con el tiempo [GULMINE, 2003, FELLER, 1977]. En esta misma figura se representa la variación del color con el tiempo de envejecimiento. Asimismo, puesto que el proceso de oxidación provoca un ligero amarilleamiento, en la la figura VII.8b se representa la relación existente entre el cambio de color y el índice carbonilo; dónde se constata que corresponde a una curva de regresión lineal autorretardante. Por tanto, el proceso de oxidación provoca un ligero amarilleamiento con el envejecimiento, no obstante, hay que señalar que otros factores, tales como la formación de dobles enlaces ($>\text{C}=\text{C}<$), pueden contribuir a este cambio de color.

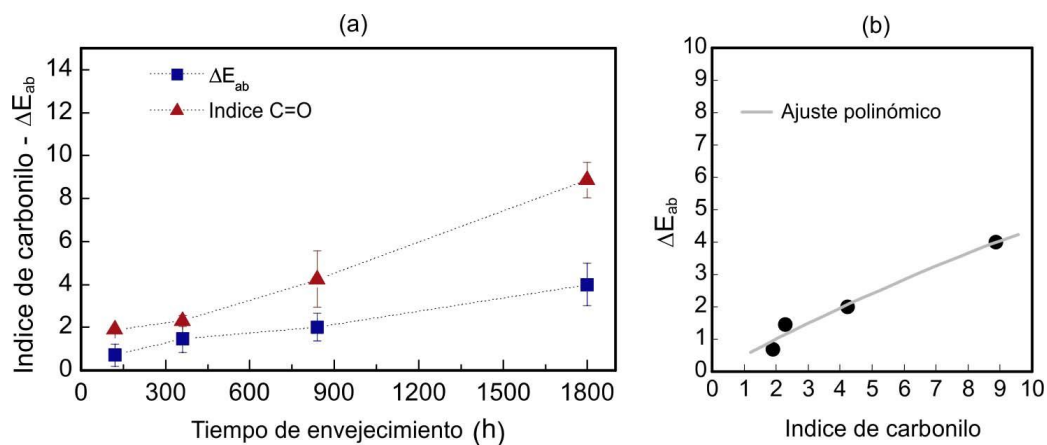
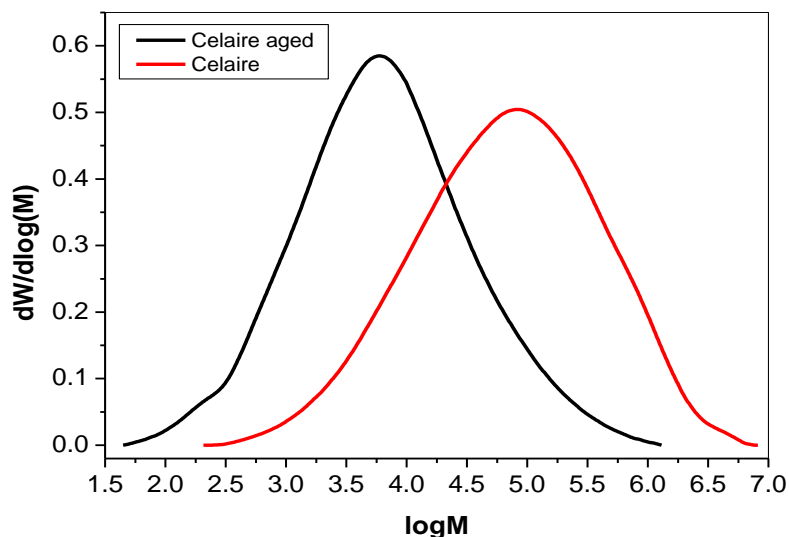


Fig. VII.8. Cellaire®: (a) Índice de carbonilo/ ΔE_{ab} vs tiempo de envejecimiento; (b) ΔE_{ab} vs Índice de carbonilo

Los análisis de cromatografía de exclusión (SEC) del Cellaire® envejecido muestran que la distribución de masas moleculares se reduce en torno a diez veces con respecto al material sin envejecer (Tabla VII.2). Estos resultados ponen de manifiesto una escisión de las cadenas poliméricas.

Tabla VII 2. Distribución de pesos moleculares de Cell-Aire® (LDPE espumado) y Cell-Aire® envejecido.



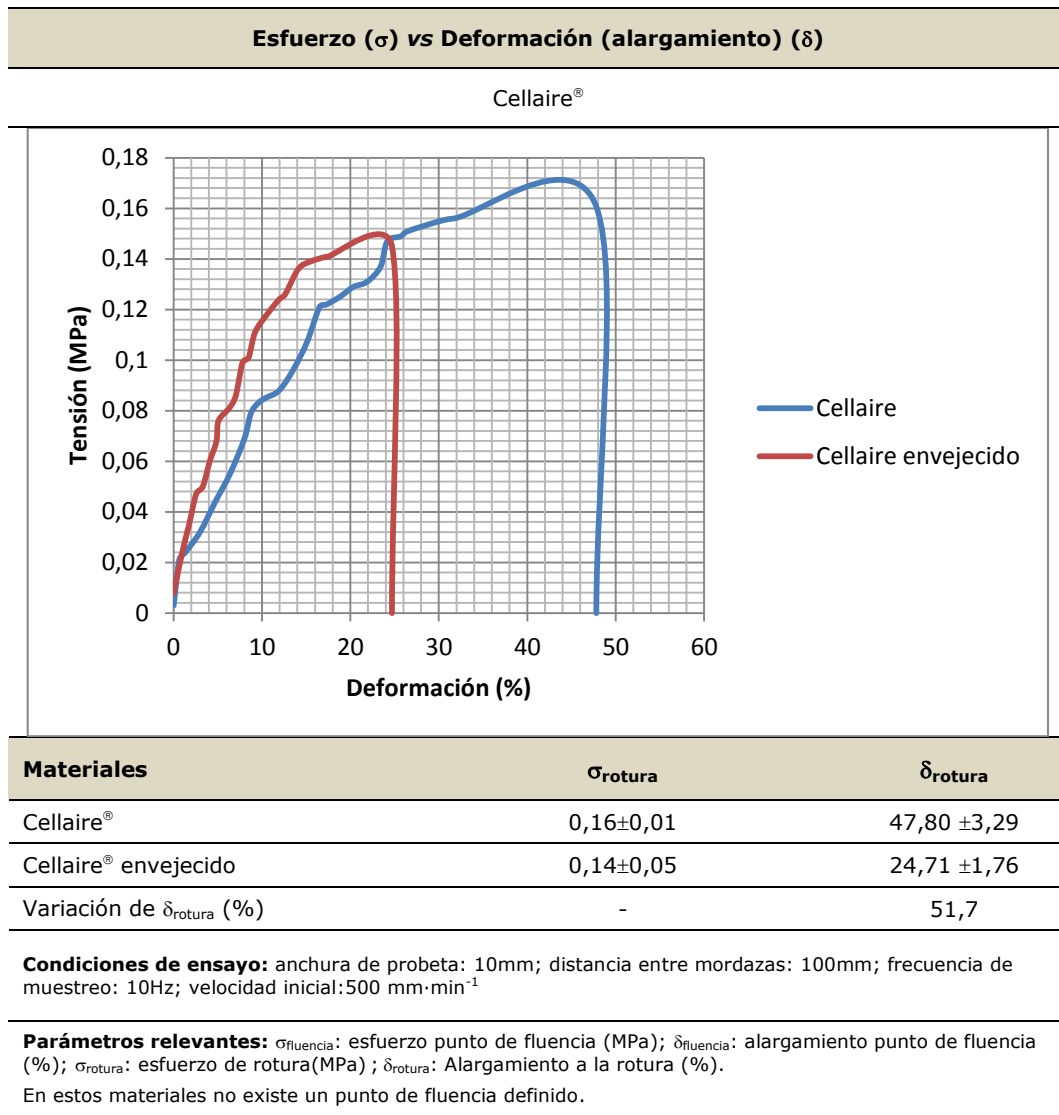
Parámetro	Cellaire®	Cellaire® envejecido
Mn (Kg/mol)	15.1	1.9
Mw (Kg/mol)	243.5	25.4
Mn/Mw (Índice de polidispersidad)	16.1	13.6

Condiciones de ensayo: Columnas: P1 GEL 10µm Mixed-B y 10µm 10⁶ Å, Disolvente: 1,2,4 triclorobenceno, T: 145°C y Caudal: 1ml/min

Parámetros relevantes: Mn: masa molecular media numérica (Kg/mol), Mw: masa molecular media másica (Kg/mol), Mn/Mw: índice de polidispersidad

Lógicamente, esta disminución en el tamaño molecular repercute en la resistencia del material envejecido, tal y como se constata con los ensayos de tracción realizados en el Cellaire®. En el diagrama esfuerzo-deformación que se muestra en la Tabla VII.3, se observa que, como consecuencia del envejecimiento, el esfuerzo y el alargamiento de rotura disminuyen, especialmente el segundo. Por tanto, estos resultados confirman que el material envejecido es menos resistente.

Tabla VII 3. Ensayo de Tracción del Cellaire® y Cellaire® envejecido (LDPE espumado).



En cuanto a la variación morfológica, ésta se puede evaluar a través de las imágenes obtenidas mediante SEM(SE) que se recogen en las figuras VII. 9, VII.10 y VII.11, y que corresponden a los materiales espumados de LPDE, Cellaire®, Ethafoam® y Plastazote®, respectivamente. En cada una de estas imágenes se muestran estos materiales antes y después de su envejecimiento; en todos ellos se puede observar que el envejecimiento provoca rupturas, arrugamiento y un deterioro de la célula, que resulta más evidente en el caso del Cellaire®. Estos cambios repercutirán de manera negativa en su función como material aislante de las fluctuaciones térmicas y de las vibraciones mecánicas.

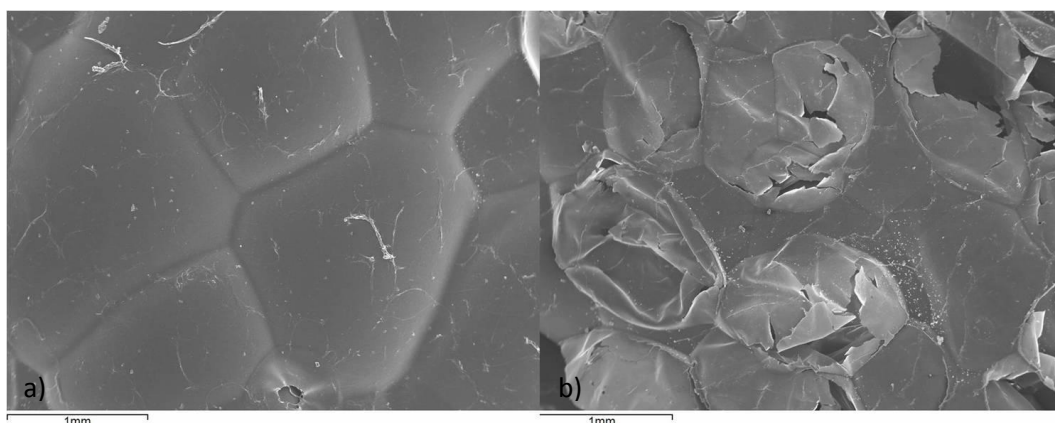


Fig. VII.9. Cellaire® (LDPE). Imagen SEM(SE): a) antes del envejecimiento; b) después del envejecimiento arco-Xenon (1800h radiación+ 240h oscuridad)

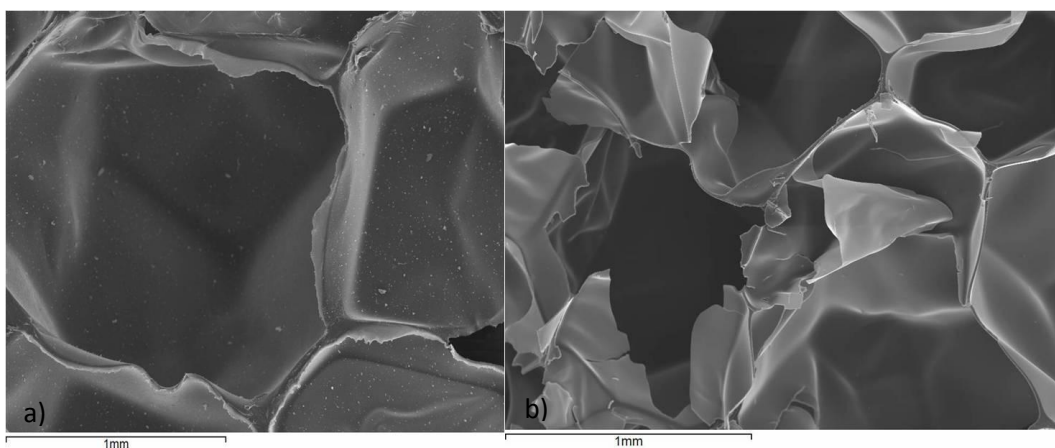


Fig. VII.10. Ethafoam® (LDPE). Imagen SEM(SE): a) antes del envejecimiento; b) después del envejecimiento arco-Xenon (1800h radiación+ 240h oscuridad)

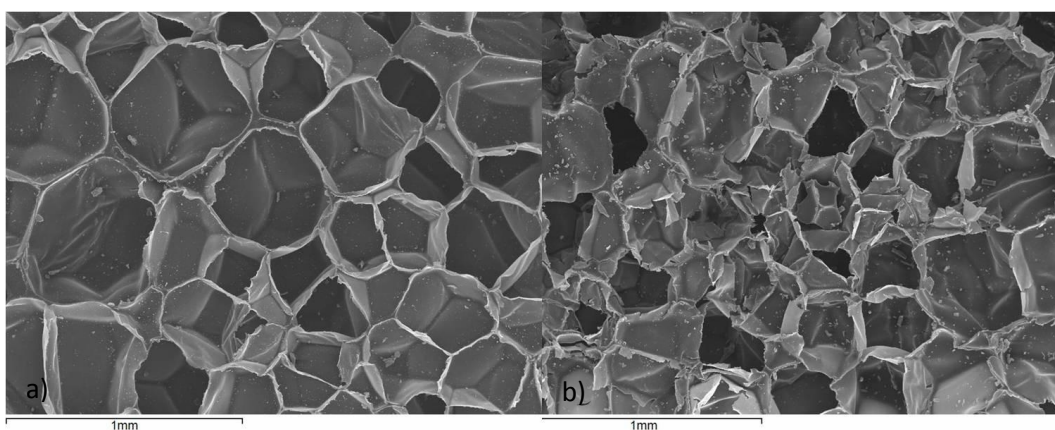


Fig. VII.11. Plastazote® (LDPE). Imagen SEM(SE): a) antes del envejecimiento; b) después del envejecimiento arco-Xenon (1800h radiación+ 240h oscuridad)

Los resultados de los análisis térmicos no muestran diferencias significativas con respecto a los del material sin envejecer. La curva TGA del Cellaire® envejecido (Tabla VII.4) es muy similar a la que corresponde a este mismo material sin envejecer (Véase Tabla VI.13) y otro tanto ocurre con la temperatura de descomposición, que presenta un valor de 468°C.

Por último, los resultados de los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Tabla VII.5), muestran un ligero aumento de la cristalinidad, encontrándose ésta dentro del rango de 50-55%, frente al 45-50% del material sin envejecer.

Los resultados correspondientes a los análisis térmicos se resumen en la Tabla VII.6.

Tabla VII.4. Análisis TGA de Cellaire® (envejecido) (LDPE).

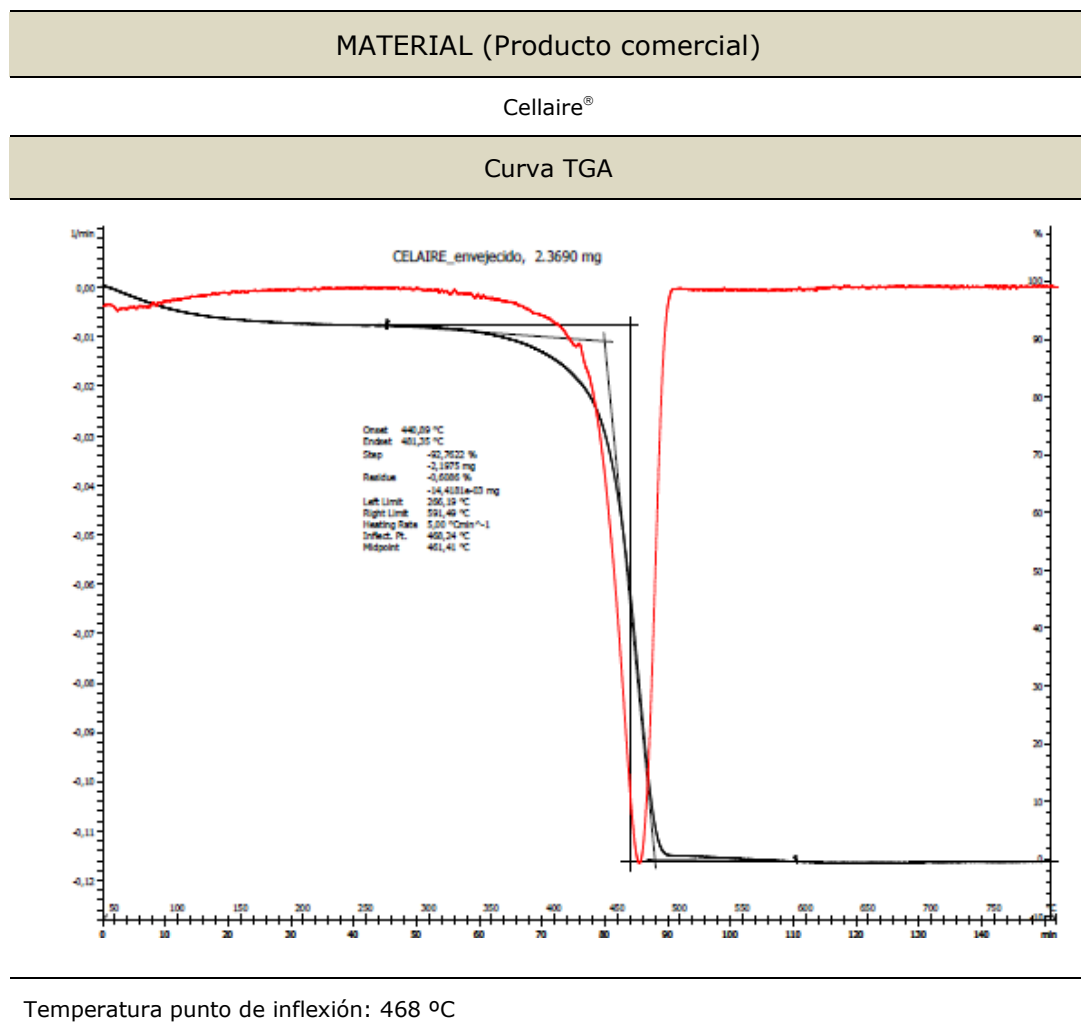


Tabla VII. 5. Análisis de DSC del Cellaire® envejecido

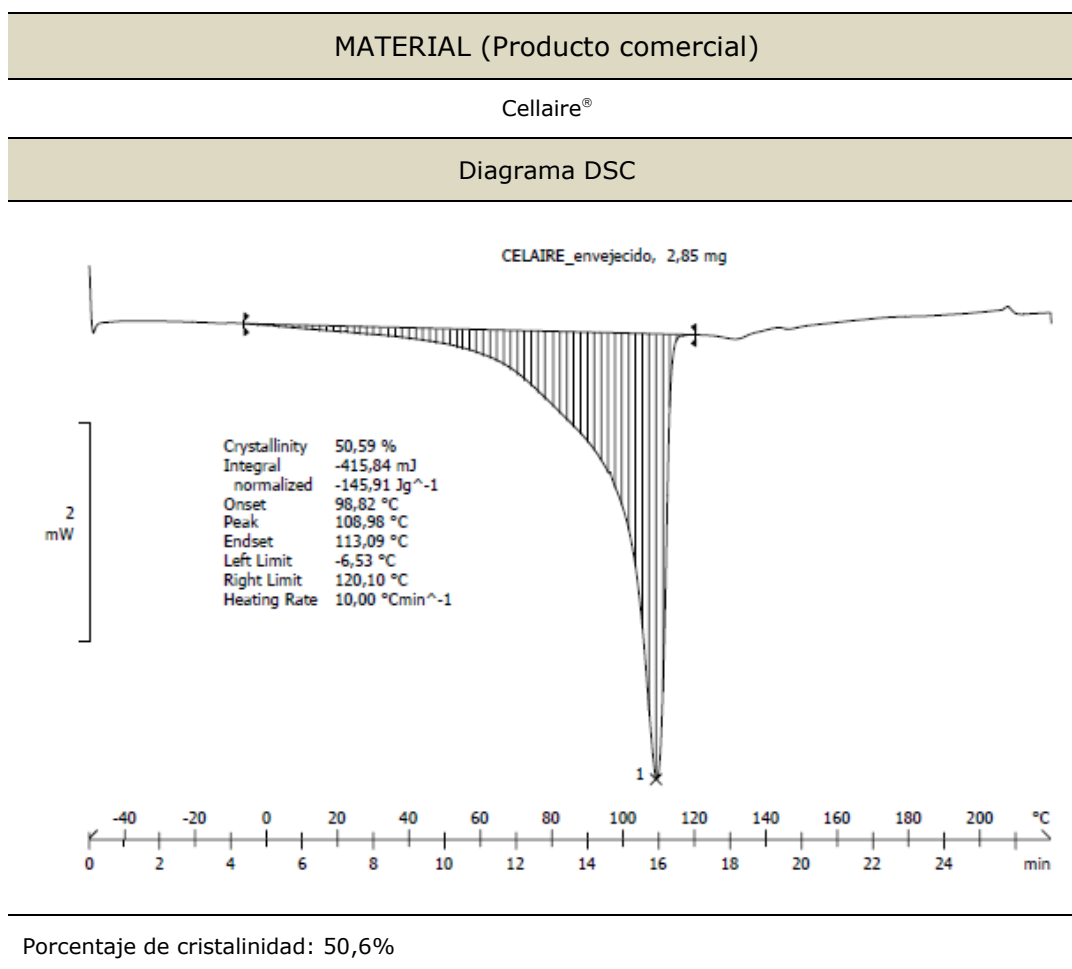


Tabla VII. 6. Parámetros termodinámicos determinados por TGA y DSC del Cellaire®

ParámetrosTD	Cellaire®	Cellaire® envejecido
T _{descomposición} (°C)	469	468
T _{fusión} (°C)	69 (T1), 107 (T2)	109
Cristalinidad (%)	44.42%	50.6%

Como conclusión se puede decir que la fotooxidación, como reacción principal de degradación del PE, da lugar a procesos de escisión molecular y aparición de compuestos oxidados con presencia de grupo carbonilo. Todos estos cambios se

traducen, por una parte, en un ligero amarilleamiento del material y, por otra, en una disminución del tamaño molecular que repercute directamente en su resistencia, obteniéndose materiales envejecidos con mayor fragilidad y menor capacidad de elongación. Asimismo, se constata un leve aumento del grado de cristalinidad que puede haber sido favorecido por la disminución del tamaño de las cadenas poliméricas.

Dentro de la categoría de las poliolefinas, se ha estudiado un segundo grupo de materiales que responden a la composición del poli(propileno); éstos son el poli(propileno) celular, el Propore® y el Lampraseal® (material compuesto bicapa).

Los espectros FTIR-ATR de estos materiales constatan cambios en la composición original del polímero. En el caso del poli(propileno) celular se ponen de manifiesto, levemente, en la región del grupo oxhidrilo (-OH) (ligero abombamiento en torno a 3400cm^{-1}) y de una forma mucho más acusada en la que corresponde al grupo carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$), donde aparecen importante bandas a 1769 , 1735 y 1713cm^{-1} .

También aparece una banda a 1652cm^{-1} , relacionada con la aparición de dobles enlaces ($>\text{C}=\text{C}<$), y un cambio significativo en la zona de la huella dactilar, especialmente en el rango $1350 - 840\text{cm}^{-1}$ (Fig. VII.12).

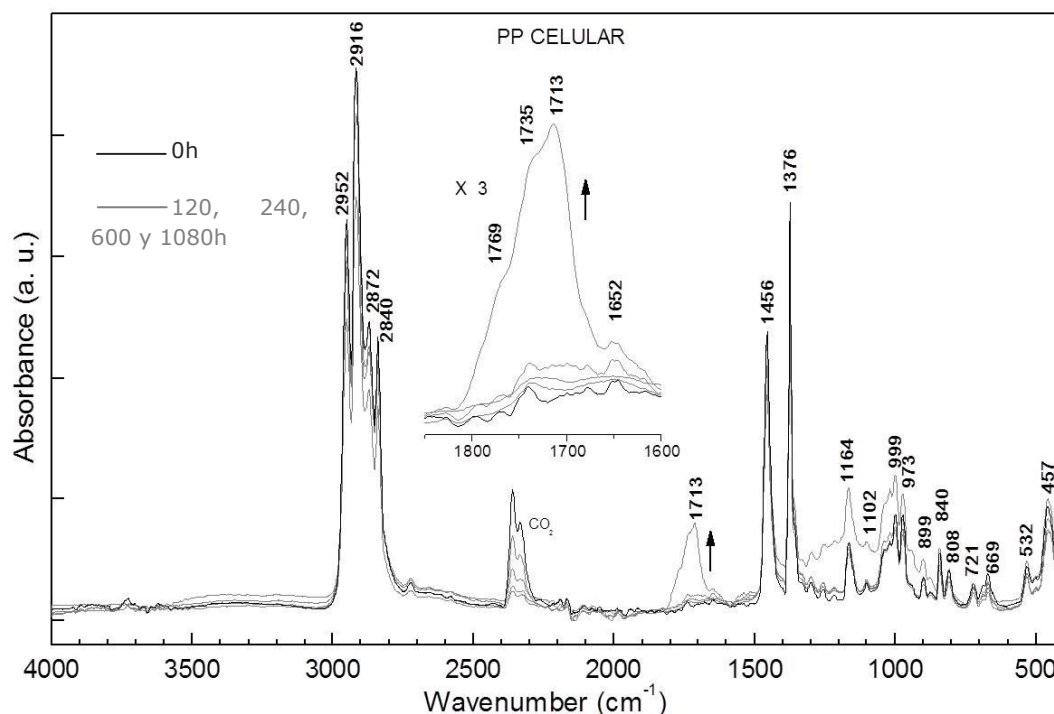


Fig. VII.12. Poli(propileno) celular (blanco). Espectros FTIR-ATR a diferentes tiempos de envejecimiento bajo radiación arco-Xenon y tomando como referencia el espectro del material sin envejecer (0h). Se muestra un detalle de los cambios experimentados en la región del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) a lo largo de cuatro ciclos de envejecimiento.

Los espectros FTIR-ATR correspondientes al Propore® y al Lampraseal®, ambos envejecidos bajo los efectos de la radiación arco-Xenon, han dado unos resultados similares. En relación al Propore® se ha aplicado la técnica de deconvolución en la región del grupo carbonilo (C=O), y se han identificado bandas que pueden ser atribuidas a la formación de aldehídos (1741cm^{-1}), ésteres (1729cm^{-1}), cetonas (1709cm^{-1}) y ácidos carboxílicos (1702cm^{-1}) (Figs. VII.13 y VII.14). Además se constata la formación de compuestos hidroxilados y una importante modificación de la zona correspondiente a zona de la huella dactilar.

Hay que señalar que en el espectro del Propore®, las variaciones son mucho más acusadas que en el del PP celular; esta diferencia es debida a que los resultados obtenidos corresponden a una muestra de Propore® sometida a 1800h de envejecimiento bajo la acción de la radiación arco-Xenon (ciclo 5 de envejecimiento 1800h + 240h de oscuridad), mientras que en el PP celular el tiempo total de envejecimiento ha sido menor (1080h + 196h de oscuridad) (Véase Fig. VII.12).

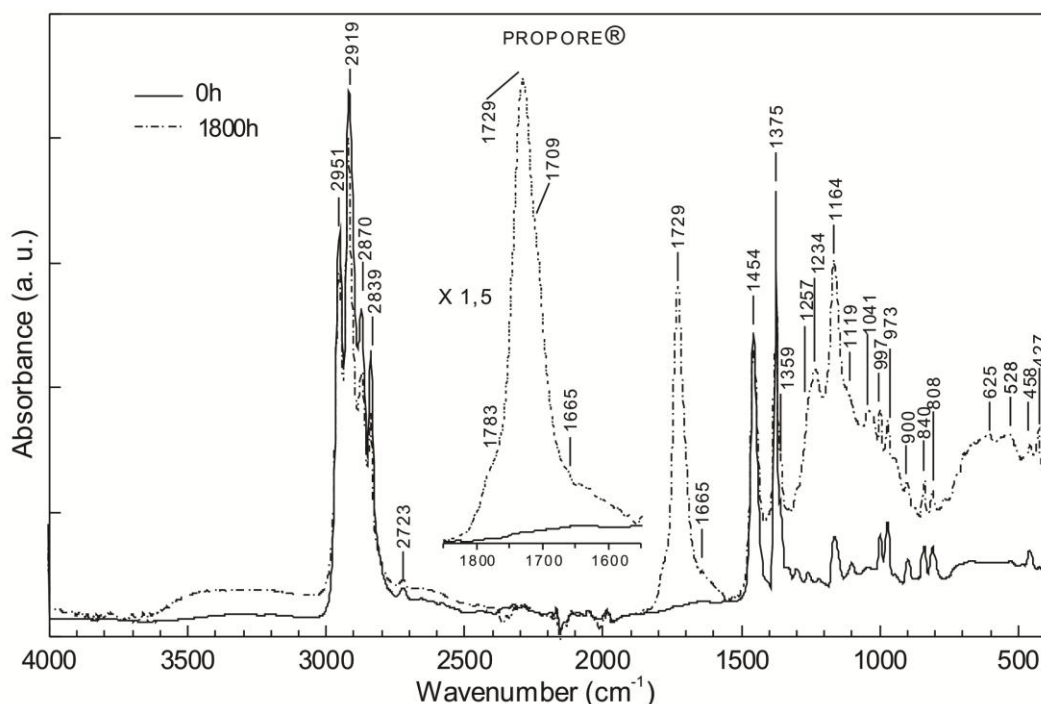


Fig. VII.13. Propore®. Espectros FTIR-ATR del material sin envejecer (0h) y después de su envejecimiento bajo radiación arco-Xenon (1800h). Se muestra un detalle de los cambios experimentados en la región del grupo carbonilo (C=O) después de cuatro ciclos de envejecimiento

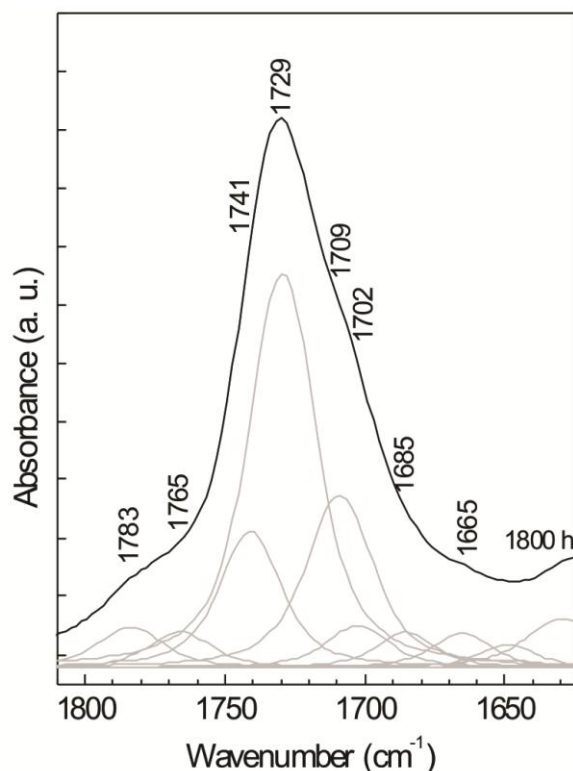


Fig. VII.14. Propore®. Espectro FTIR-ATR después de su envejecimiento bajo radiación arco-Xenon (1800h exposición + 240h de oscuridad). Deconvolución de grupos carbonilo

Respecto al Lampraseal®, hay que recordar que se trata de un material compuesto bicapa, constituido por una lámina lisa de poli(etileno) de baja densidad (LDPE) y una lámina fibrosa de tejido no tejido de poli(propileno) (PP). Esta diferencia de composición se manifiesta en los resultados de los espectros FTIR-ATR de los materiales envejecidos bajo la acción de la radiación arco-Xenon. En ambos polímeros se forman compuestos oxigenados que son responsables de la aparición de una banda en el intervalo de número de onda correspondiente al grupo carbonilo ($C=O$). Como era de esperar, esta banda es más intensa en el caso del PP, al igual que los cambios experimentados en el intervalo de vibraciones de tensión de los grupos hidroxilados y la zona de la huella dactilar (Figs. VII.15 y VII.16).

En el caso del PP, este proceso de fotooxidación se aprecia a partir del cuarto ciclo de envejecimiento (960h de exposición) (Fig. VII.16) y en el caso del Propore® se intensifica de forma muy acusada al aumentar las horas de exposición (1800h de exposición) (Véase Fig. VII.13). Este comportamiento se atribuye a la presencia de carbonos terciarios en su estructura, puntos reactivos a partir de los cuales se inicia este proceso.

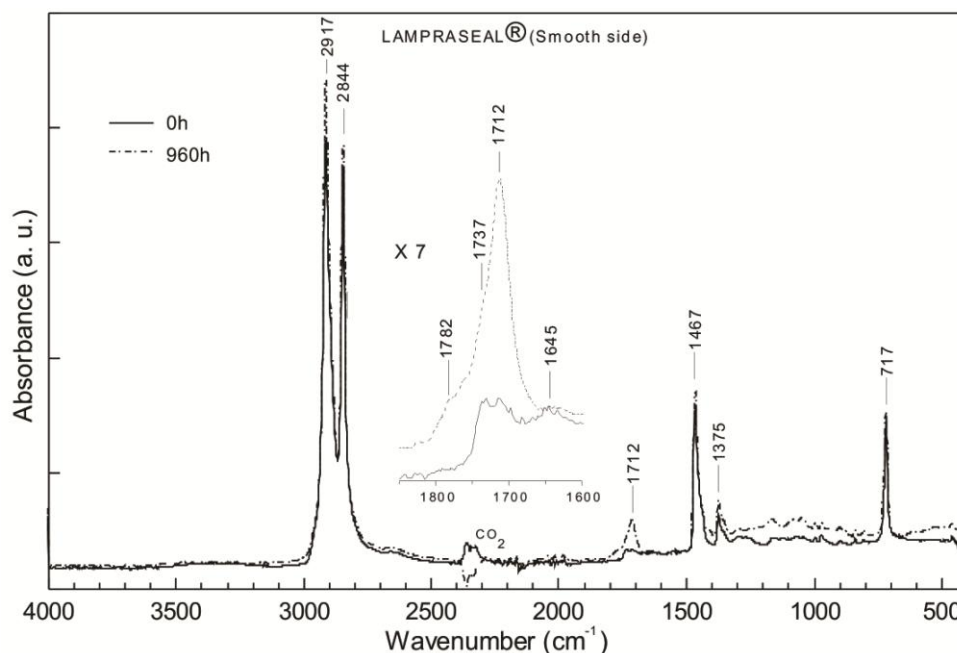


Fig. VII.15. Lampraseal® (lámina de LDPE). Espectros FTIR-ATR del material sin envejecer (0h) y después de su envejecimiento bajo radiación arco-Xenon (960h). Se muestra un detalle de los cambios experimentados en la región del grupo carbonilo (>C=O) después de cuatro ciclos de envejecimiento

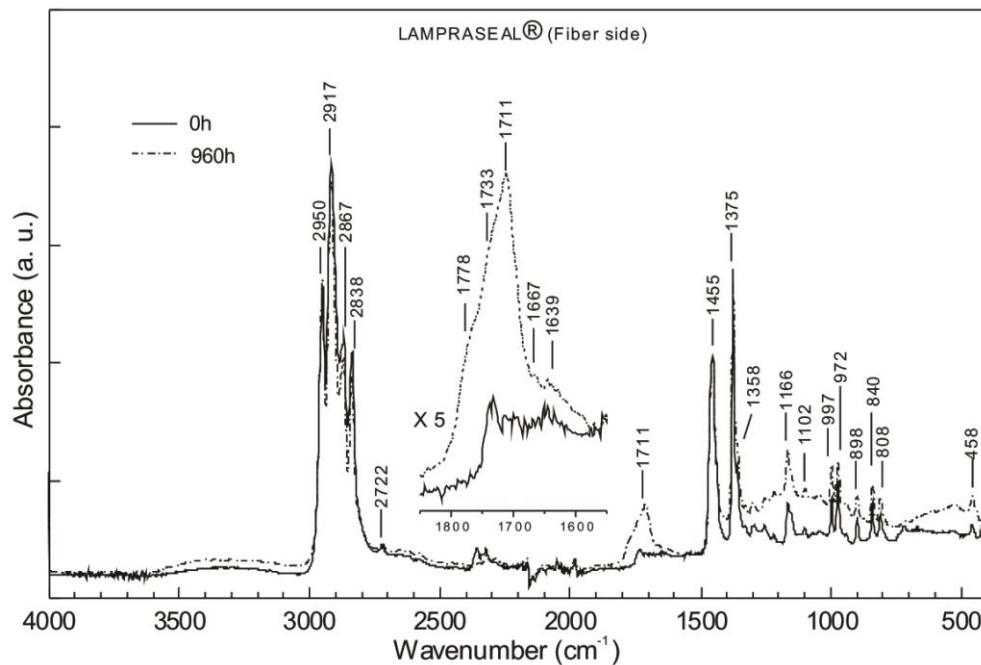


Fig. VII.16. Lampraseal® (cara rugosa de PP). Espectros FTIR-ATR del material sin envejecer (0h) y después de su envejecimiento bajo radiación arco-Xenon (960h). Se muestra un detalle de los cambios experimentados en la región del grupo carbonilo (>C=O) después de cuatro ciclos de envejecimiento

En las figuras VII.17 y VII.18 se describe el mecanismo de fotooxidación y las etapas del proceso; el conjunto de reacciones que tienen lugar es responsable de la escisión de la cadena y la formación de grupos cetónicos [Vašek, 2006:31-33].

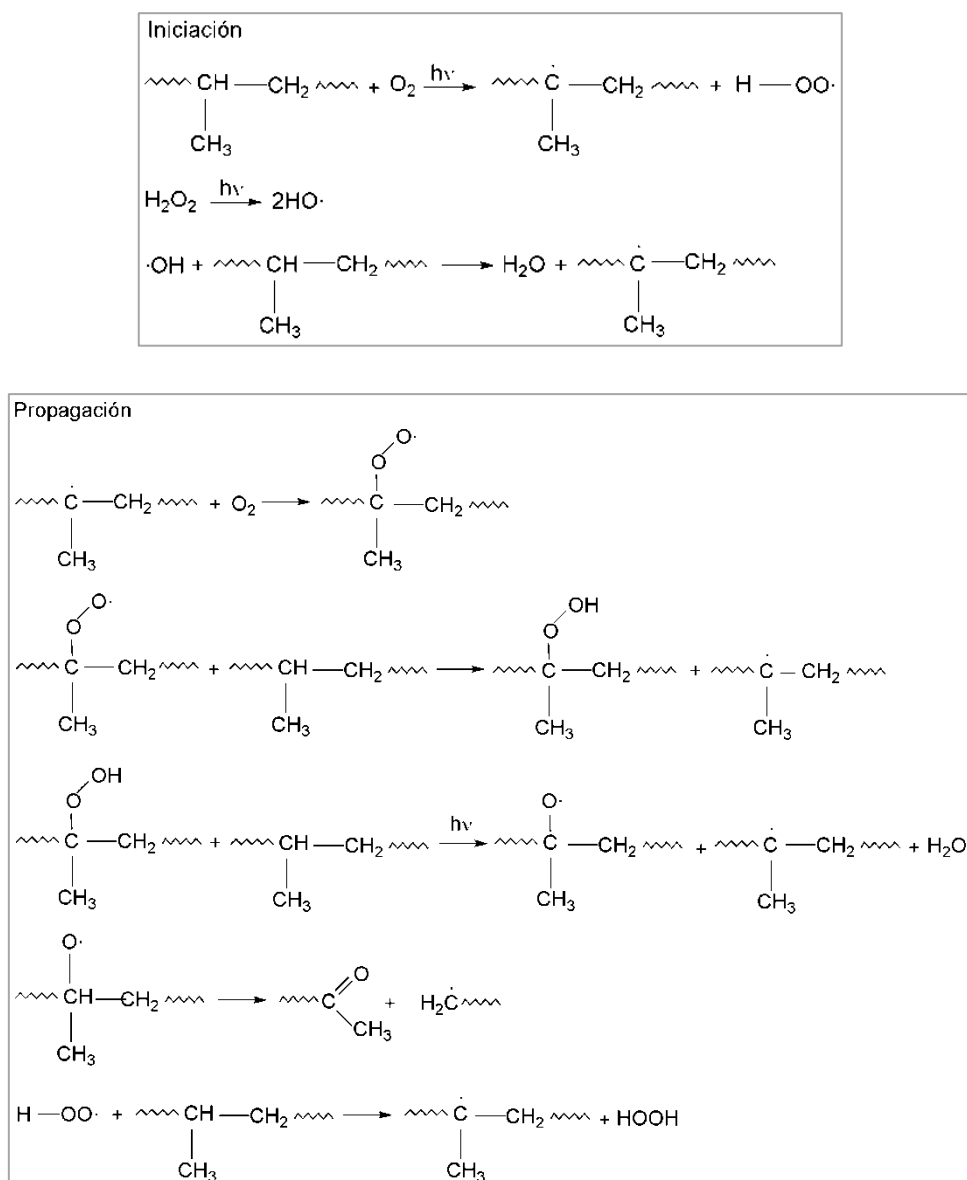


Fig. VII.17. Mecanismo de fotooxidación del poli(propileno) (reacciones de escisión de la cadena y formación de compuestos cetónicos). Etapas de iniciación y propagación

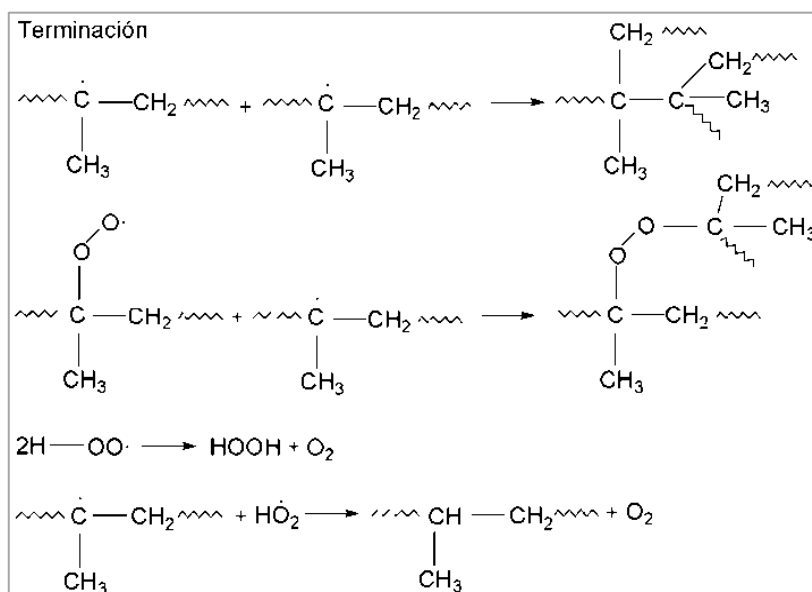


Fig. VII.18. Mecanismo de fotooxidación del poli(propileno) (reacciones de escisión de la cadena y formación de compuestos cetónicos). Etapa de terminación

Además de este mecanismo de degradación, en la bibliografía se proponen otros basados en la competencia entre procesos de escisión (Fig. VII.19) y de recombinación de cadena (Fig. VII.20) [MARCO, BLANCAS, 2002]. En estos procesos intervienen grupos alcoxi ($R-O\cdot$) formados a partir de procesos de fotooxidación iniciados en los C terciarios del poli(propileno) (Fig. VII.17, etapa de propagación) aunque estos grupos también pueden tener su origen en peróxidos ($RO-OR$) utilizados como aditivos para mejorar el procesado del polímero.⁴ Estos grupos alcoxi ($R-O\cdot$) reaccionan con las cadenas de poli(propileno) dando lugar a la aparición de compuestos hidroxilados ($R-OH$) y radicales terciarios (Fig.VII.19 - etapa 1); estos últimos evolucionan mediante una β -escisión de la cadena, siguiendo un mecanismo de desproporción (Fig.VII.19 - etapa 2). En consecuencia se produce una fragmentación de la cadena, que da lugar a la formación de estructuras con grupos vinilideno y radicales isopropilo.

⁴ Los peróxidos se utilizan para controlar el tamaño molecular del PP y de esta forma facilitar su procesado por extrusión.

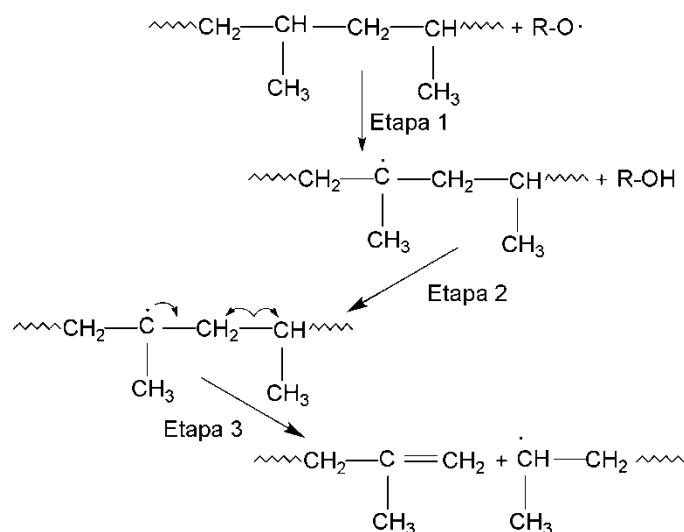


Fig. VII.19. Mecanismos de ruptura de la cadena de poli(propileno) por reacción con grupos alcoxi (etapa 1), posterior β -escisión de radicales terciarios (etapa 2) y formación de grupos vinilideno y radicales isopropilo (etapa 3)

Volviendo al espectro FTIR-ATR de la Fig. VII.16, que corresponde a Lampraseal[®], hay que señalar que la formación de grupos vinilidenos ($>\text{CH}=\text{CH}_2$) debería ir asociada a la aparición de una banda de absorción en torno a 808cm^{-1} . Esta banda es poco apreciable en la muestra sometida a 960h de envejecimiento; sin embargo, sí aparece a partir del 1800h (caso del Propore[®]) (Véase Fig. VII.13).

En competencia con los procesos de escisión, hay otros de recombinación de radicales terciarios y radicales isopropilo, que generan estructuras ramificadas y entrecruzadas (Fig. VII.20).

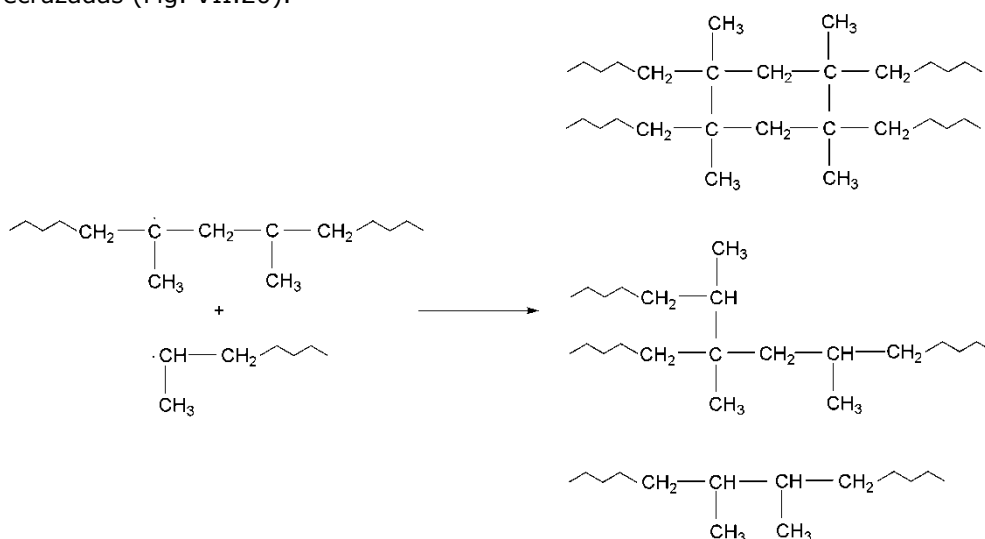


Fig. VII.20. Mecanismos de recombinación de radiales y formación de estructuras ramificadas y entrecruzadas

La importancia relativa de los mecanismos explicados en las figuras VII.19 y VII.20 dependerá de la concentración y tiempos de vida media de los radicales localizados en el interior de la cadena polimérica. En una reacción de degradación radicalica por fotooxidación, la obtención de un PP entrecruzado es posible si la reacción de escisión de cadena se retarda, de manera que la reacción de recombinación se vea favorecida. Esto ocurre a concentraciones iniciales de peróxido (ROOR) altas [CHODAK ET AL, 1991].

Los cambios químicos asociados a los procesos de fotooxidación, han dado lugar a ligeras modificaciones en el color original del material. En la Tabla VII.7 se recogen los valores correspondientes a las medidas colorimétricas correspondientes al Propore®, antes y después de su envejecimiento, y en la figura VII.21, su representación en el diagrama CIEab. Se aprecia un ligero aumento del ángulo de tono (h^*_{ab}) que alcanza un valor de aproximadamente 80° después del cuarto ciclo de envejecimiento, sin embargo, los valores de croma (C^*_{ab}) siguen siendo muy bajos (inferiores a 3,5) y los de la claridad (L^*_{ab}) se mantienen elevados (alrededor de 84). Por tanto, estos atributos colorimétricos ponen de manifiesto que, después del proceso de envejecimiento, la variación de color es muy pequeña y no resulta apreciable a simple vista (el material sigue siendo acromático).

Tabla VII.7. Coordenadas de color L^* , a^* , b^* y diferencias de color (ΔE_{ab}^*) del Propore® envejecido bajo la radiación arco-Xenon.

Tiempo Envejecimiento (arco-Xenon + oscuridad)	L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	ΔE_{ab}^*
Referencia	85,84±0,17	1,53±0,12	2,83±0,30	3,22±0,32	61,54±0,90	
120h + 24h	84,29±0,67	1,06±0,05	3,10±0,22	3,28±0,21	71,17±1,02	1,66±0,66
360h + 48h	83,07±1,15	0,93±0,09	3,32±0,28	3,45±0,29	74,28±0,62	2,56 ±1,44
840h + 144h	84,22±1,69	0,79±0,20	3,21±0,22	3,31±0,23	76,20±3,4	2,04±1,36
1800h + 240h	84,19±1,66	0,87±0,24	3,23±0,24	3,35±0,27	79,91±0,82	2,29±0,70

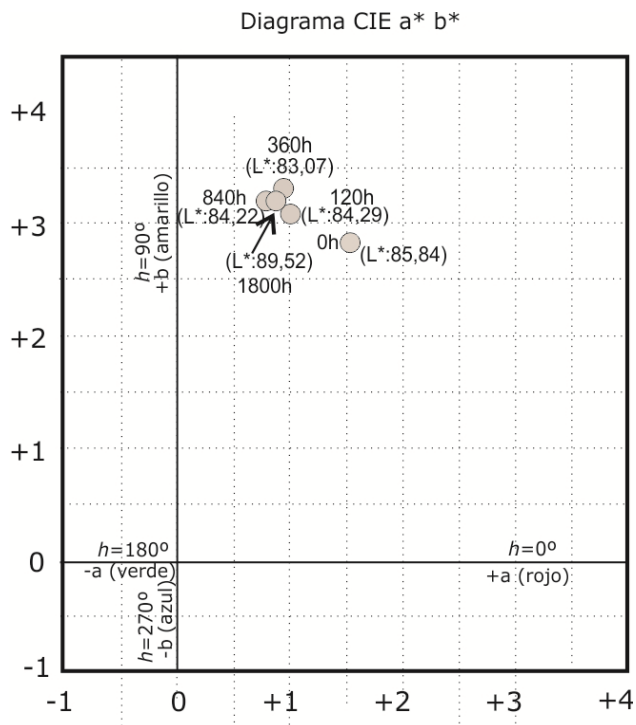
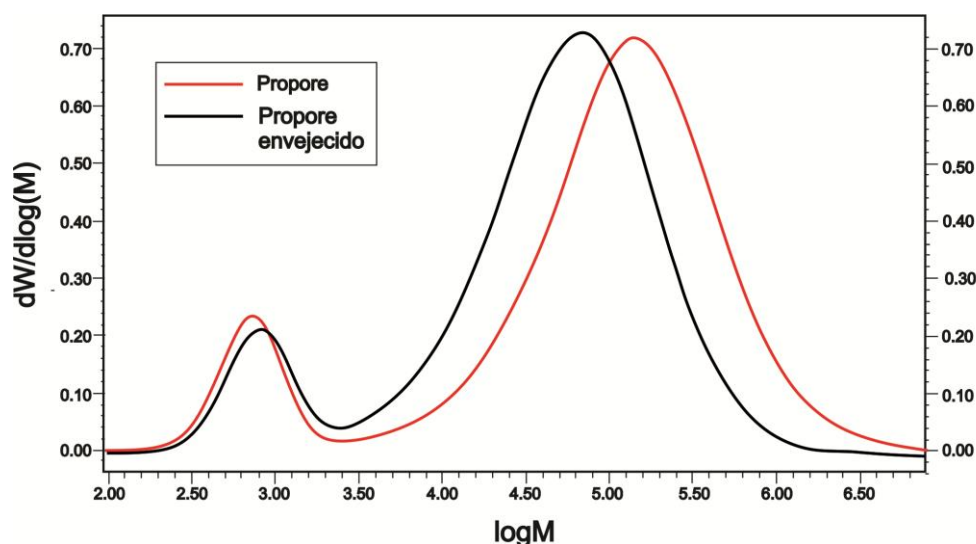


Fig.VII.21. Diagrama CIEab Propore® (PP). Muestra de referencia (0h) y muestras envejecidas bajo radiación arco-Xenon

Los análisis realizados por cromatografía de exclusión (SEC) confirman que los procesos de oxidación del poli(propileno) van acompañados de una escisión de las cadenas poliméricas. En la Tabla VII.8 se muestran los resultados obtenidos en el caso del Propore®. Lo primero que llama la atención es la existencia de dos picos en la curva de distribución de pesos moleculares (antes y después del envejecimiento arco-Xenon). El primero se atribuye a algún componente de baja masa molecular, probablemente un aditivo para mejorar el procesado del mismo, y el segundo corresponde al PP. Se aprecia que, como consecuencia del envejecimiento, este primer componente apenas presenta variación en su tamaño molecular inicial. Sin embargo, el PP experimenta una disminución del tamaño molecular (del orden de tres veces con respecto al inicial) acompañada de una significativa disminución del índice de polidispersidad.

Tabla VII 8. Distribución de pesos moleculares del Propore® (PP - tejido no tejido) antes y después del envejecimiento arco-Xenon (ciclo 4: 1800h + 240h)



Parámetro	Propore®	Propore® envejecido
Mn (Kg/mol)	5,3	3,7
Mw (Kg/mol)	240,5	73,7
Mn/Mw (Índice de polidispersidad)	44,7	19.6
Condiciones de ensayo: Columnas: P1 GEL 10µm Mixed-B y 10µm 10 ⁶ Å, Disolvente: 1,2,4 triclorobenceno, T: 145°C y Caudal: 1ml/min		
Parámetros relevantes: Mn: masa molecular media numérica (Kg/mol), Mw: masa molecular media másica (Kg/mol), Mn/Mw: índice de polidispersidad		

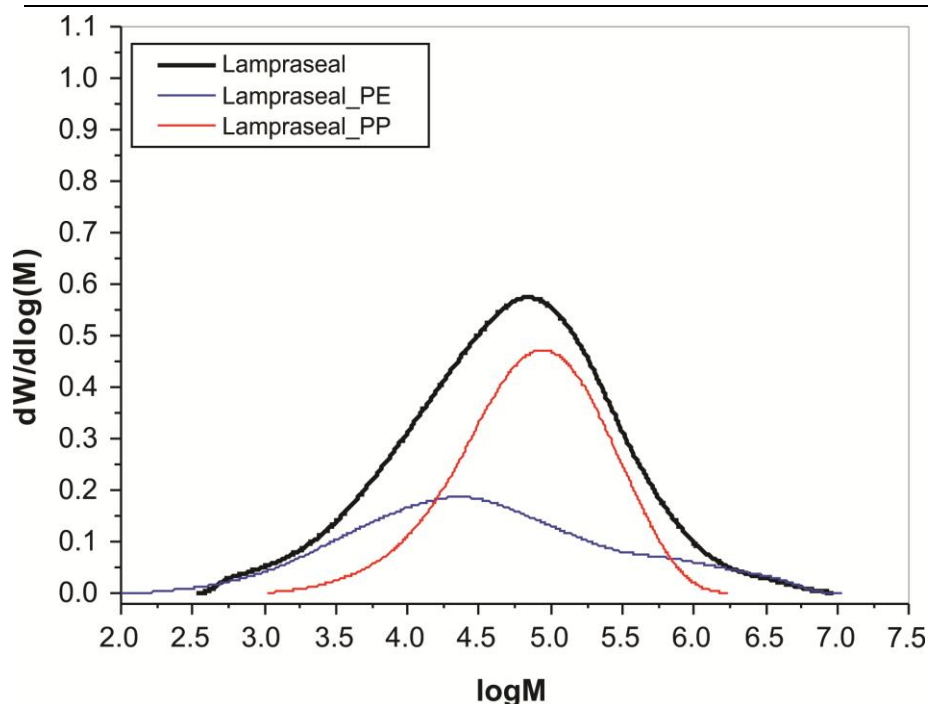
Si se comparan estos resultados con los obtenidos en el caso del Cellaire® (LDPE), se constata que en este último la disminución del tamaño molecular es mucho más acusada (del orden de diez veces), mientras que en el caso del Propore® (PP) esta disminución es en torno a tres veces (Tabla VII.9). Esta diferencia de comportamiento se puede atribuir a la diferencia de procesado. El Cellaire® es un material espumado ligero y transparente, mientras que el Propore® (PP) es un tejido no tejido de estructura compacta y, en este caso, durante el envejecimiento arco-Xenon, la radiación actúa únicamente sobre la superficie del material y no llega a penetrar en el interior del mismo.

Tabla VII.9. Distribución de masas moleculares de Cellaire®, Propore® y Lampraseal® (antes y después del envejecimiento arco-9Xenon)

Parámetro	Cellaire® LDPE	Cellaire® envejecido LDPE	Propore® PP	Propore® envejecido PP	Lampraseal® (LDPE y PP)	Lampraseal® envejecido (LDPE y PP)
Mn (Kg/mol)	15.1	1.9	5.3	3.7	12.7	2.4
Mw (Kg/mol)	243.5	25.4	240.6	73.7	181.7	7.2
Mn/Mw (Índice polidispersidad)	16.1	13.6	44.7	19.6	14.9	2.9
Condiciones de ensayo: Columnas: P1 GEL 10µm Mixed-B y 10µm 10 ⁶ Å; Disolvente: 1,2,4 triclorobenceno; T: 145°C y Caudal: 1ml/min						

El Lampraseal® es otro material perteneciente al grupo de las poliolefinas. Como ya se ha indicado, es un material compuesto bicapa formado por una lámina de LDPE a la que se superpone un tejido no tejido de PP. En la Tabla VII.10 se muestra la distribución de tamaños moleculares, de forma individualizada para cada componente, y en el conjunto del material. Teniendo en cuenta la curva de distribución de tamaños moleculares se deduce que el LDPE tiene un menor tamaño molecular que el PP, aunque su índice de polidispersidad es mucho más alto. Asimismo, en lo que respecta al PP del Lampraseal®, no se detecta ningún aditivo de pequeño tamaño molecular, a diferencia de lo que ocurre en el caso del Propore®. (Véase Tabla VII.8).

Tabla VII 10. Distribución de masas moleculares del Lampraseal® (material compuesto bicapa) (lámina de LDPE + tejido no tejido de PP). Distribución de masas moleculares de cada componente y del conjunto del material.

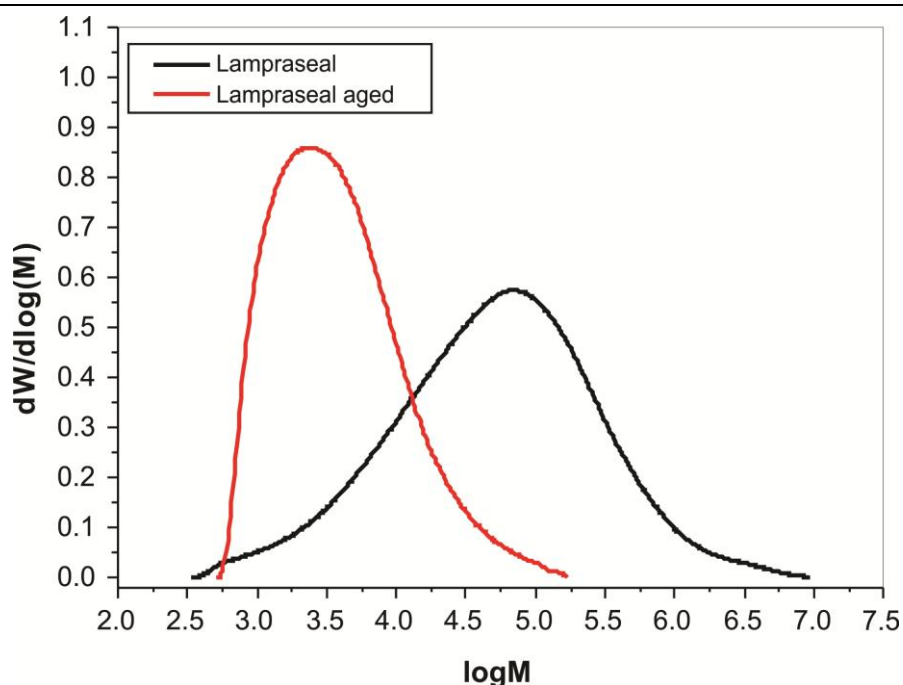


Parámetro	Lampraseal® (LDPE+PP)	Lampraseal® (LDPE)	Lampraseal® (PP)
Mn (Kg/mol)	12,7	6,3	34.3
Mw (Kg/mol)	181,7	263,6	130,05
Mn/Mw (Índice de polidispersidad)	14,3	41,6	3,8
Condiciones de ensayo: Columnas: P1 GEL 10µm Mixed-B y 10µm 10 ⁶ Å, Disolvente: 1,2,4 triclorobenceno, T: 145°C y Caudal: 1ml/min			
Parámetros relevantes: Mn: masa molecular media numérica (Kg/mol), Mw: masa molecular media másica (Kg/mol), Mn/Mw: índice de polidispersidad			

En cuanto al comportamiento con el envejecimiento arco-Xenon, de cada uno de los componentes del Lampraseal®, los resultados obtenidos han sido similares a los expuestos en el Cellaire® y el Propore®, mostrando procesos de oxidación acompañado de una importante disminución de tamaño molecular. Respecto a los análisis realizados para determinar la variación de tamaño molecular, estas medidas han sido realizadas sobre las dos láminas unidas y otro tanto se ha hecho en el caso de los ensayos de tracción.

En relación a la variación de tamaño molecular del Lampraseal®, los resultados obtenidos se recogen en la Tabla VII.11. Se constata que después del envejecimiento arco-Xenon, el tamaño molecular se reduce del orden de 25 veces; este resultado confirma que la escisión molecular del PP y del LDPE, es el principal proceso de degradación que afecta al envejecimiento artificial acelerado de este material.

Tabla VII 11. Distribución de masas moleculares del Lampraseal® (material compuesto bicapa) (lámina de LDPE + tejido no tejido de PP) antes y después del envejecimiento arco-Xenon (ciclo 4: 1800h + 240h)



Parámetro	Lampraseal®	Lampraseal® envejecido
Mn (Kg/mol)	12,7	2,4
Mw (Kg/mol)	181,7	7,2
Mn/Mw (Índice de polidispersidad)	14,3	2,9
Condiciones de ensayo: Columnas: P1 GEL 10µm Mixed-B y 10µm 10 ⁶ Å, Disolvente: 1,2,4 triclorobenceno, T: 145°C y Caudal: 1ml/min		
Parámetros relevantes: Mn: masa molecular media numérica (Kg/mol), Mw: masa molecular media másica (Kg/mol), Mn/Mw: índice de polidispersidad		

El análisis morfológico del Lampraseal® pone de manifiesto las consecuencias del envejecimiento bajo la acción de la radiación arco-Xenon. En las imágenes obtenidas por SEM(SE) (Fig.VII.22) se aprecia la fragmentación de las fibras de PP.

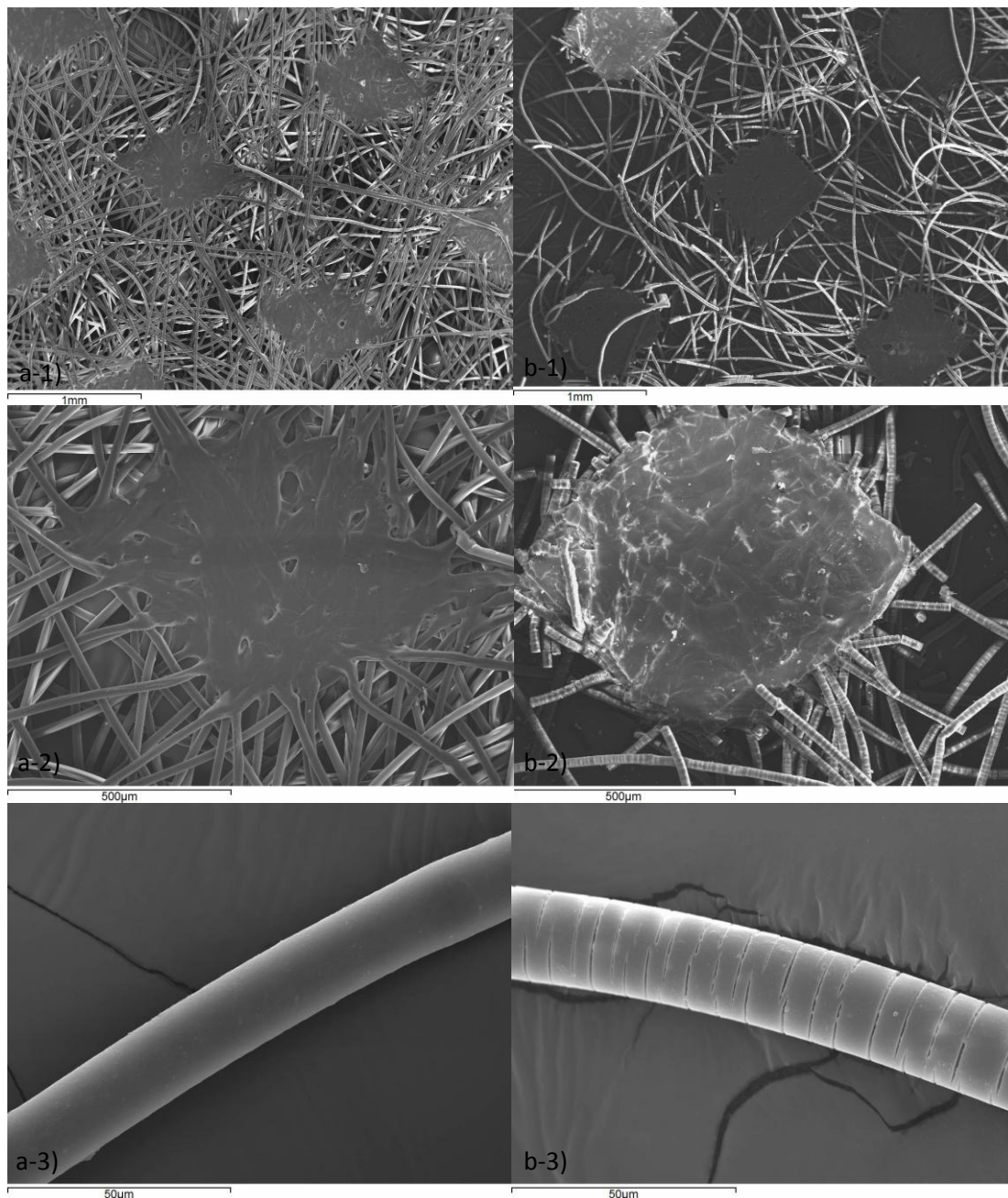


Fig. VII.22. Lampraseal® (material compuesto bicapa) (lámina de LDPE + tejido no tejido de PP). Las imágenes corresponden a la observación de diferentes detalles del tejido no tejido de PP: a) muestra sin envejecer: b) muestra después del envejecimiento arco-Xenon (ciclo 4: 1800h + 240h)

Este efecto se observa claramente al comparar la morfología de las fibras de tejido-no tejido del Lampraseal®, antes y después de su envejecimiento (Figs. VII.22a y VII.22b, respectivamente). Se observa una evidente ruptura de las mismas en la muestra envejecida, e incluso se puede detectar cómo evoluciona ésta en las fibras individuales (Fig. VII.22b-3)

Lógicamente esta ruptura de las fibras afectará a las propiedades mecánicas del material. Para confirmar esta hipótesis se han realizado los correspondientes ensayos de tracción. En la Tabla VII.12 se resumen los resultados obtenidos para los distintos materiales estudiados dentro del grupo de las poliolefinas: Cellaire® (material espumado - LDPE), Propore® (material bicapa: lámina compuesta de PP en film y fibras de PP) y Lampraseal® (material compuesto bicapa: lámina de LDPE y tejido no tejido de PP). A partir de esta información se ha realizado un estudio comparativo de los mismos.

Tabla VII.12. Resultados ensayos de tracción del Cellaire®, Propore® y Lampraseal® (antes y después del envejecimiento arco-Xenon).

Parámetro	Cellaire® (LDPE)	Cellaire® envejecido (LDPE)	Propore® (PP)	Propore® envejecido (PP)	Lampraseal® (LDPE y PP)	Lampraseal® envejecido (LDPE y PP)
σ_{rotura} (MPa)	0,16±0,01	0,14±0,05	5,39±1,35	4,32±0,33	7,72±0,94	6,45±0,42
δ_{rotura} (%)	47,80 ±3,29	24,71 ±1,76	57,22±9,30	23,62±6,5	47,022±7,57	28,83±2,58
Variación de δ_{rotura} (%)	51,67%		41,27%		61,31	
Condiciones de ensayo: anchura de probeta: 10mm, distancia entre mordazas: 100mm, frecuencia de muestreo: 10Hz, velocidad inicial:500 mm/min.						
Parámetros relevantes: σ_{rotura} : esfuerzo de rotura(MPa) ; δ_{rotura} : alargamiento a la rotura (%)						

Lo primero que hay que señalar es que, inicialmente, el material más resistente es el Lampraseal® ($\sigma_{rotura}=7,72\pm0,94$ MPa), mientras que el Propore® es el que experimenta mayor deformación (alargamiento) en el punto de rotura ($\delta_{rotura}=57,22\pm9,30\%$). Asimismo, el Cellaire es un material muy débil ($\sigma_{rotura}=0,16\pm0,01$ MPa) que se deforma fácilmente. ($\delta_{rotura}=47,80 \pm 3,29$). Como era de esperar, en todos los casos, el envejecimiento bajo la acción de la radiación arco-Xenon ha provocado una disminución de la tensión de rotura y del alargamiento en el

punto de rotura; todo ello es consecuencia de la fragmentación de los polímeros constitutivos de cada uno de los materiales. A este respecto, el Lampraseal® es el que ha experimentado mayor disminución del alargamiento de rotura (61,31%) y este comportamiento puede atribuirse a su composición (PE + PP). Sin embargo, el Propore®, ha demostrado ser el menos afectado por las condiciones de envejecimiento aplicadas, lo que puede atribuirse a su forma de presentación. Recuérdese que se trata de un material fibroso (tejido no tejido de PP); a pesar de la fácil fotooxidación del poli(propileno), este efecto se produce en las fibras de la capa externa, quedando protegidas las del interior del material.

En relación a los análisis térmicos, los resultados correspondientes al Lampraseal® se recogen en la Tabla VII.13. El análisis de DSC pone de manifiesto que, en lo que respecta a sus propiedades térmicas, la capa de PP se ve más afectada que la del LDPE. También hay que señalar que la temperatura de descomposición no varía con el envejecimiento.

Tabla VII.13. Parámetros termodinámicos determinados por TGA y DSC de Lampraseal® (antes y después del envejecimiento arco-Xenon).

Parámetro	Lampraseal®		Lampraseal® envejecido	
T _{descomposición} (°C)	459		459	
T _{fusión} (°C)	108 (LDPE)	162 (PP)	101 (LDPE)	132 (PP)
Cristalinidad (%)	47 (LDPE)	50 (PP)	-	-

A partir de la interpretación y discusión del conjunto de los resultados experimentales expuesto en este apartado, se puede concluir que el principal mecanismo de degradación de las poliolefinas estudiadas (LDPE y PP) es la escisión de las cadenas poliméricas, iniciada por un proceso de fotooxidación. El progreso de este proceso, dependerá de la poliolefina y de la morfología del material, determinada esta última por el procesado del material.

VII.2.2. POLIESTERES

Dentro de esta categoría se han estudiado las fundas JCR y SECOL, ambas se utilizan como sistema de protección y almacenamiento de documentos fotográficos (fotografías y negativos). Como se ha explicado en el Capítulo VI (apartado VI.3.2), el poli(etilentereftalato) (PET) es un polímero que puede presentar una estructura cristalina y que, sin embargo, es transparente.⁵ Para conseguir esta transparencia, durante su procesado, el material se somete a un enfriamiento rápido, con el fin de evitar procesos de nucleación y crecimiento cristalino. De esta manera se obtiene un material semi-cristalino, cuyo grado de cristalinidad dependerá de la temperatura de cristalización, la aplicación de tensiones y la utilización de aditivos que modifiquen la nucleación del PET [CAÑADAS LORENZO, 1999: 191-213].

Además, el polímero presenta dos zonas amorfas diferentes. Una de ellas coincide con una región interlamelar que corresponde a los plegamientos irregulares de cadenas de polímeros, colas de cadenas y material residual procedente de la formación del polímero. La otra zona es una región interesferulítica constituida por cadenas moleculares en un estado desordenado que presenta forma de ovillo [GROENINCKX, ET AL, 1976].

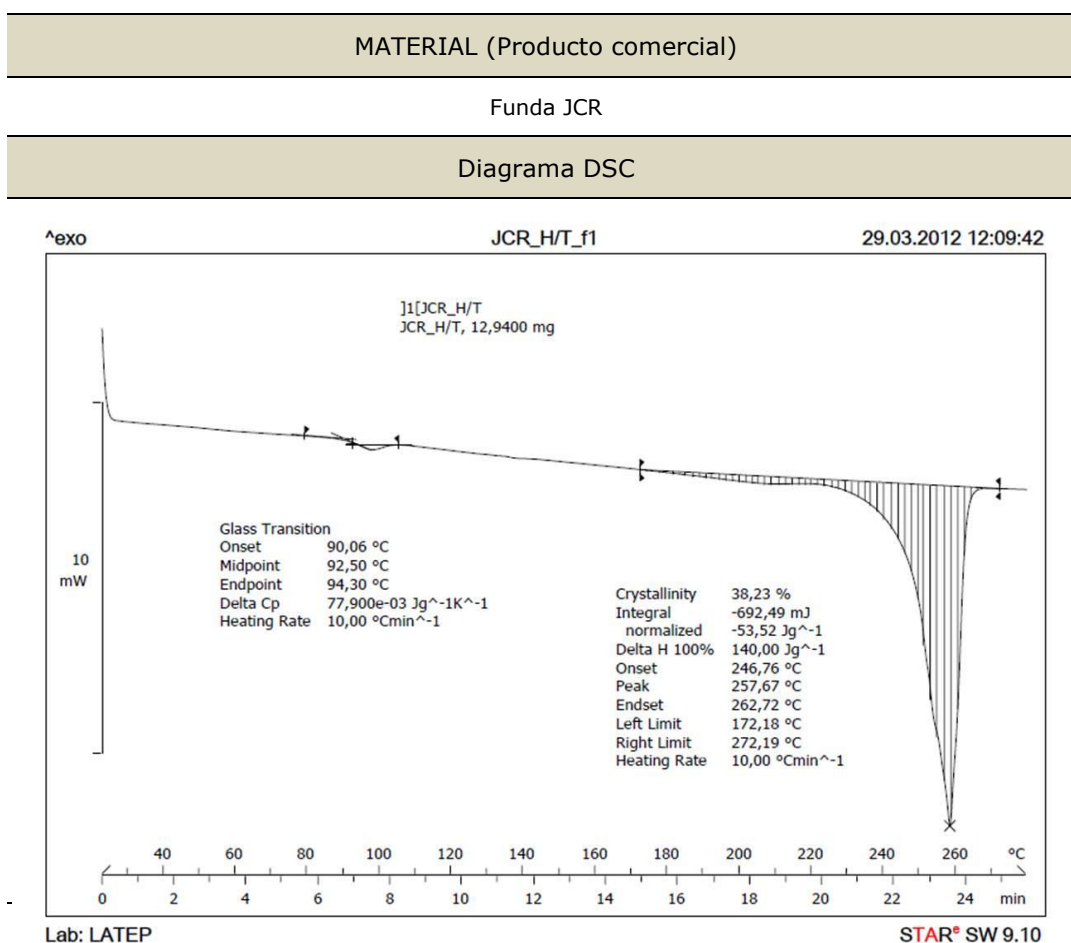
La zona interlamelar goza de menor movilidad que la región interesferulítica, por lo que su distribución relativa provoca que, al alcanzar una determinada temperatura y no encontrarse en una situación de equilibrio termodinámico real, el proceso de adaptación del material a la nueva situación de equilibrio dependa considerablemente del tipo de fracción amorfa que se vea afectada.

Así pues la existencia de distintas restricciones en el movimiento provoca diferentes respuestas al envejecimiento (con control de H/T o de T). En el caso del PET la respuesta frente a los tratamientos térmicos, por debajo de la temperatura de transición vítrea del material, pone de manifiesto la existencia de una doble T_g, que responde a la temperatura asociada a la recuperación de entalpia experimentada por el material [HUTCHINSON, 1995].

⁵ La transparencia es una propiedad indispensable en muchas de las aplicaciones de este polímero en Conservación-Restauración, puesto que uno de sus usos más frecuentes es la fabricación de fundas de protección y almacenamiento de fotografías y documento gráfico.

Para observar este comportamiento se han comparado los resultados de los ensayos DSC del material, antes (Véase Tabla VI.23) y después de su envejecimiento, bajo control de humedad y temperatura (Tabla VII.14). Las condiciones y ciclos de envejecimiento aplicados se recogen en la Tabla V.5. La temperatura máxima a la que se ha sometido el material en el envejecimiento H/T ha sido de 55°C (12°C por debajo de la Tg del PET)⁶ durante 70 días (1.680h).

Tabla VII.14. Análisis de DSC de material de poli(etilen tereftalato) (funda JCR) después de su envejecimiento bajo condiciones controladas de H/T(tiempo de envejecimiento 70d = 1.680h).



Porcentaje de cristalinidad de funda JCR envejecido (H/T): 38,23%

⁶ La Tg del PET referenciada en la bibliografía es de 67°C [BRYDSON,1989: 62-63]

El termograma de DSC del material envejecido (Tabla VII.14) muestra un pico endotérmico a 92,50°C, que correspondería a la Tg del material ensayado y que es superior a la que aparece en la bibliografía (67°C). Este pico está asociado a la recuperación de entalpía y la adaptación del material al nuevo equilibrio térmico. Además aparece otro pico endotérmico a la temperatura de 257,67°C que corresponde a la fusión del material y que también aparece en el material sin envejecer (Véase Tabla VI.23). A partir de este último pico se obtiene el grado de cristalinidad (38,23%), cuyo valor ha experimentado un ligero aumento en relación al que corresponde al material sin envejecer (34,86%), lo que implicaría una disminución de la transparencia. Este pequeño aumento de la cristalinidad puede explicarse atendiendo a que la mayor parte de la zona amorfa del material se corresponde con región interlamelar, que goza de menor movilidad que la interesferulítica.

Teniendo en cuenta que el PET es un material con presencia de grupos hidrolizables, se ha realizado el estudio comparativo de los espectros FTIR-ATR de la funda JCR antes y después de su envejecimiento bajo condiciones controladas de humedad y temperatura.⁷ Los espectros que se muestran en la figura VII.23, ponen de manifiesto que en estas condiciones de envejecimiento, el PET no ha experimentado ningún cambio químico apreciable.

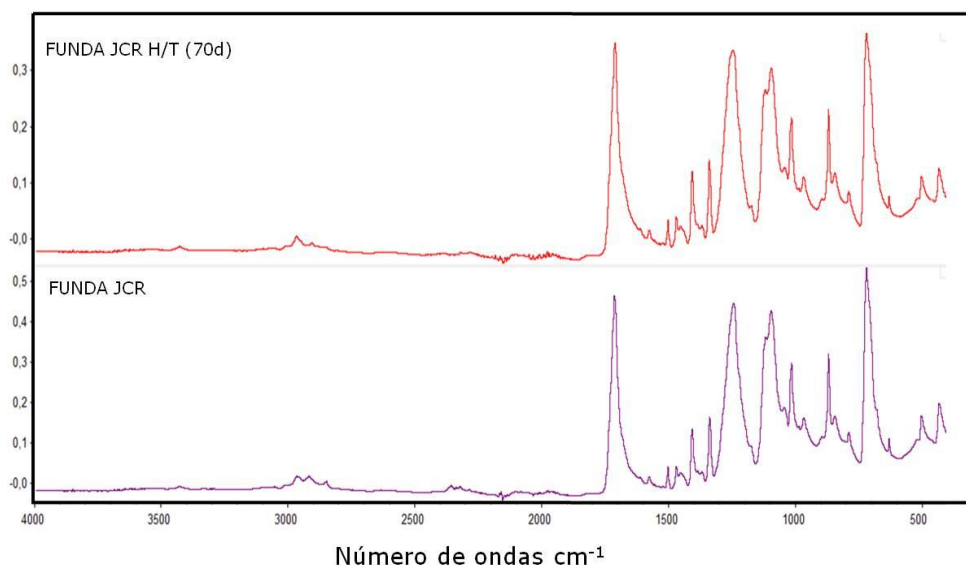


Fig. VII.23. Comparación de espectros FTIR-ATR de la cara externa de la funda JCR antes y después de su envejecimiento bajo condiciones controladas de H/T (tiempo de envejecimiento 70d = 1.680h)

⁷ Las condiciones y ciclos de envejecimiento se recogen en la Tabla V.5

En cuanto al envejecimiento bajo condiciones controladas de radiación arco-Xenon de los materiales de polietilenterftalato (poliéster estudiado), se constata que el PET tampoco evidencia variación de su composición química bajo los efectos de la radiación lumínica. Los espectros FTIR-ATR que se muestran en las figuras VII.24 y VII.25 y que corresponden a los análisis efectuados sobre las caras externa e interna de la funda JCR, antes y después de ser cometidas a los sucesivos ciclos de envejecimiento, demuestran la estabilidad química del material en las condiciones ensayadas.

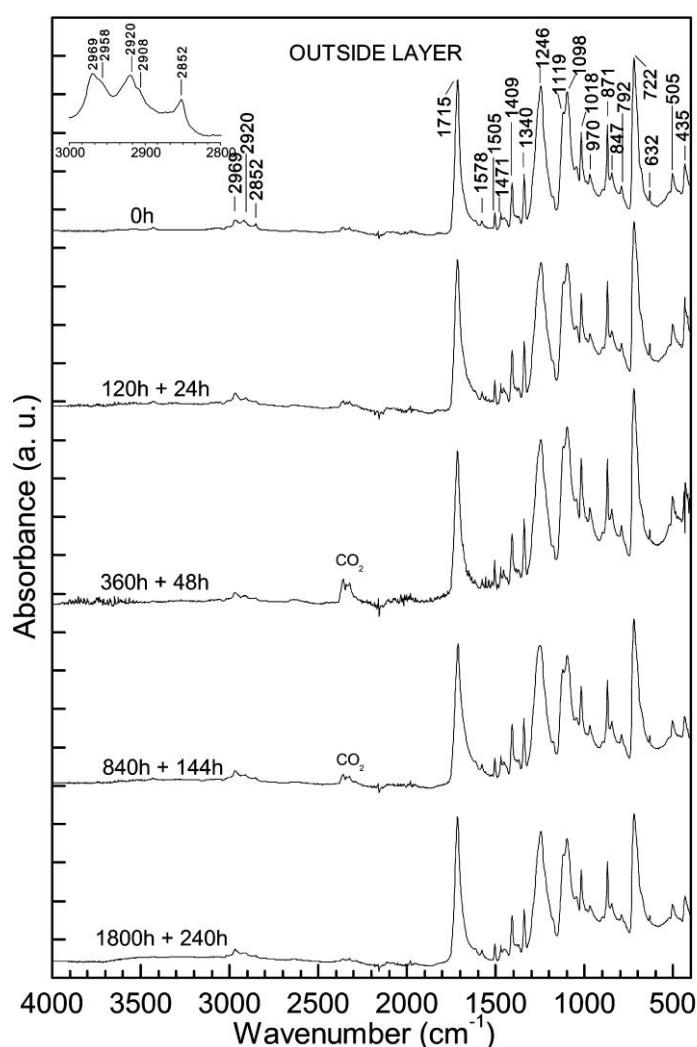


Fig. VII. 24. Espectros FTIR-ATR de la cara externa de la funda JCR antes (0h) y después de su envejecimiento arco-Xenon.

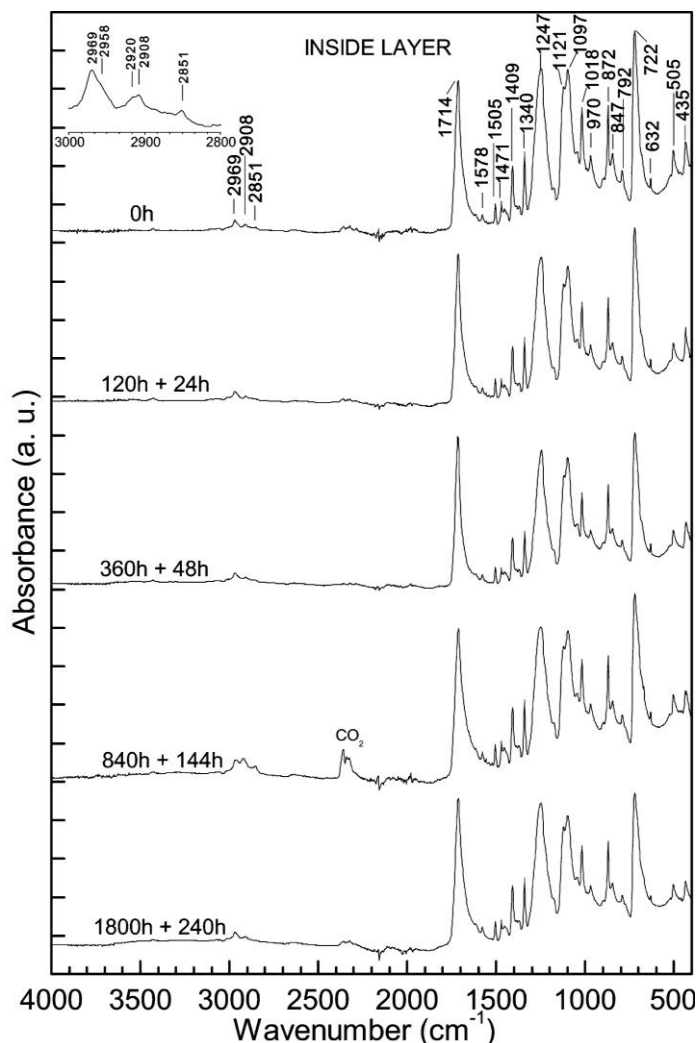


Fig. VII. 25. Espectros FTIR-ATR de la cara interna de la funda JCR antes (0h) y después de su envejecimiento arco-Xenon.

Lógicamente, los resultados del análisis colorimétrico de las capas interna y externa de la funda JCR confirman esta estabilidad química. En la Tabla VII.15 se recogen las medidas efectuadas⁸, en las figura VII.26 se representan estos valores en el diagrama CIEab y en la figura VII.27 las variaciones de color frente al tiempo de envejecimiento. Inicialmente la muestra es acromática, puesto que aunque su ángulo de tono indica una tonalidad amarilla ($h^*_{ab} = 99,02 \pm 0,73$), ésta resulta imperceptible ya que su cromaticidad es muy baja ($C^*_{ab} = 1,63 \pm 0,08$) y su claridad muy elevada ($L^* = 92,17 \pm 0,13$). Como consecuencia del envejecimiento bajo los efectos de la radiación

⁸ Únicamente se muestran las medidas correspondientes a la cara externa puesto que las que corresponden a la cara interna son similares.

arco-Xenon, no se producen cambios apreciables en los atributos cromáticos. Las variaciones observadas son muy pequeñas y no llegan a ser perceptibles a simple vista, por tanto se puede concluir que no se ha producido variación de color en las condiciones de ensayadas.

Tabla VII.15. Coordenadas de color L^* , a^* , b^* y diferencias de color (ΔE_{ab}^*) del la funda JCR envejecida bajo la radiación arco-Xenon

Tiempo Envejecimiento (arco-Xenon + oscuridad)	L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	ΔE_{ab}^*
Referencia	92,17±0,13	-0,26±0,15	1,61±0,08	1,63±0,08	99,02±0,73	
120h + 24h	92,11±0,19	-0,19±0,01	1,46±0,16	1,48±0,16	97,56±1,25	0,17±0,05
360h + 48h	92,12±0,20	-0,18±0,02	1,32±1,53	1,33±0,15	98,02±1,56	0,30±0,29
840h + 144h	92,18±0,53	-0,15±0,04	1,19±0,30	1,21±0,29	98,06±3,9	0,43±0,21
1800h + 240h	91,76±0,52	-0,23±0,03	1,62±0,24	1,64±0,24	98,22±1,41	0,41±0,40

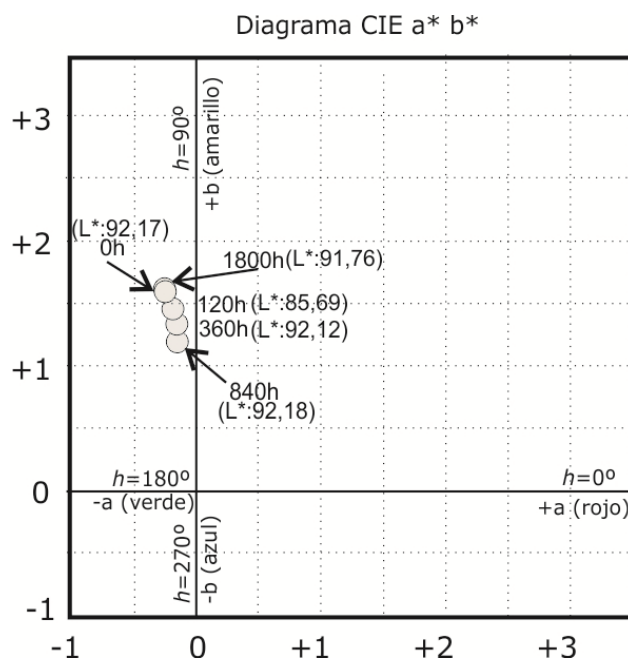


Fig.VII.26. Diagrama CIEab funda JCR (PET) (cara externa)). Muestra de referencia (0h) y muestras envejecidas bajo radiación arco-Xenon

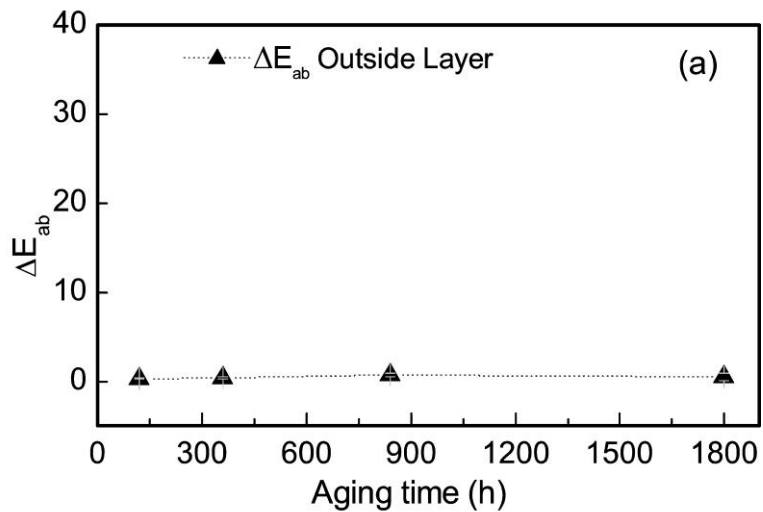


Fig. VII.27. Variación de color ΔE_{ab} vs tiempo de envejecimiento arco-Xenon de la funda JCR (PET). a) cara externa, b) cara interna

Sin embargo, el análisis morfológico realizado por SEM(BSE) de la funda JCR después de su envejecimiento arco-Xenon, constata la existencia de rasgados superficiales figura VII.28, que podrían tener relación con una pérdida de resistencia y un aumento de fragilidad.

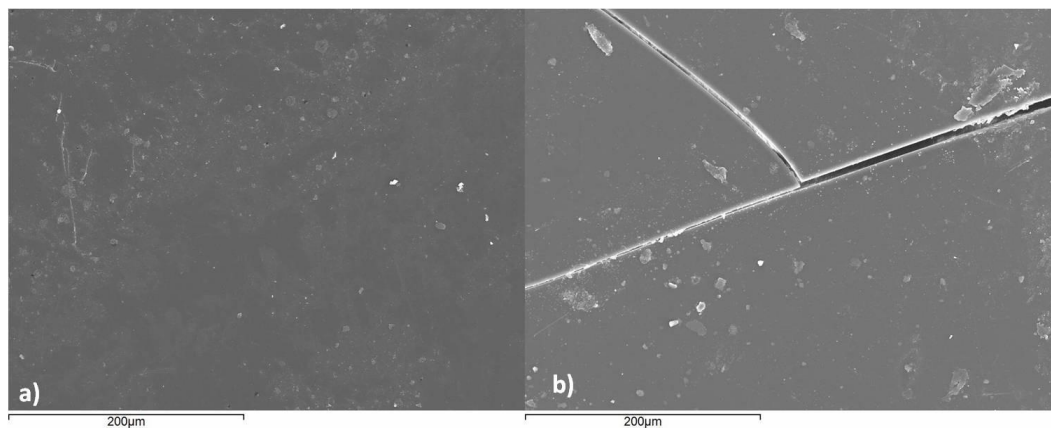
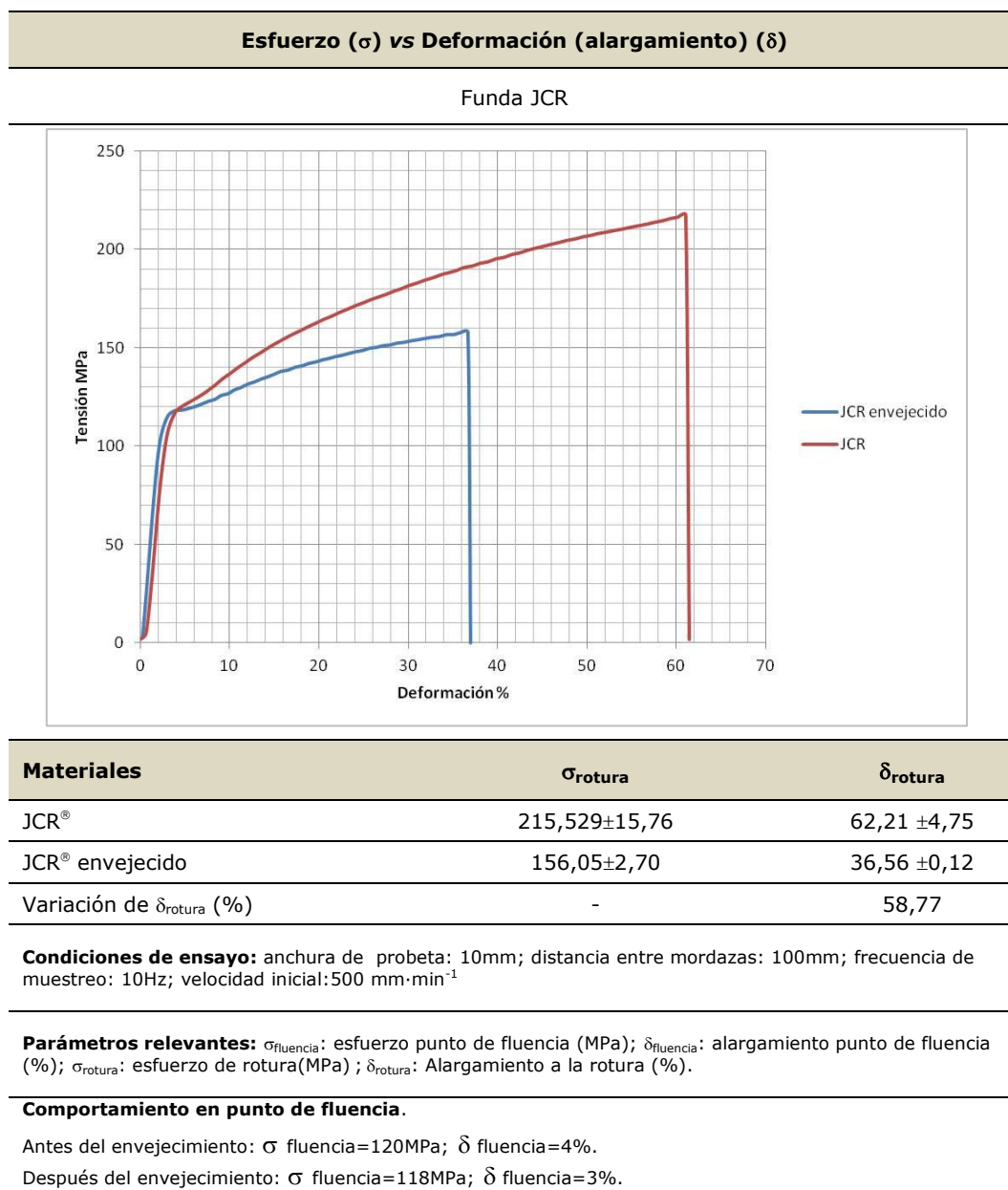


Fig. VII. 28. Funda JCR (PET). Imágenes obtenidas por SEM(BSE): a) material sin envejecer, b) material envejecido (arco-Xenon)

Para confirmar estos cambios, se han realizado los correspondientes ensayos de tracción. En la Tabla VII.16 se expone la comparación de los diagramas esfuerzo vs deformación de la funda JCR antes y después de su envejecimiento arco-Xenon. Se observa una evidente disminución del esfuerzo y del alargamiento de rotura en el

material envejecido. Estos resultados confirman que este último es menos resistente y más frágil.

Tabla VII 16. Ensayo de tracción de la funda JCR (PET) antes y después de su envejecimiento arco-Xenon.



En el caso de la funda SECOL, material compuesto bicapa, el comportamiento observado depende de la composición de cada capa. La cara externa, compuesta por

PET, resulta químicamente estable (Fig. VII.29a), mientras que la cara interna, constituida por poli(etileno) de alta densidad (HDPE), experimenta una leve foto-oxidación en los últimos ciclos de envejecimiento (Fig. VII.29b). Los espectros FTIR-ATR obtenidos después del tercer ciclo (840h de exposición arco-Xenon + 144h de oscuridad) muestran un pequeño cambio que se manifiesta en la región del grupo carbonilo ($\text{ca. } 1716 \text{ cm}^{-1}$). La intensidad de esta banda aumenta ligeramente después del cuarto ciclo de envejecimiento (1800h arco-Xenon + 240h de oscuridad).

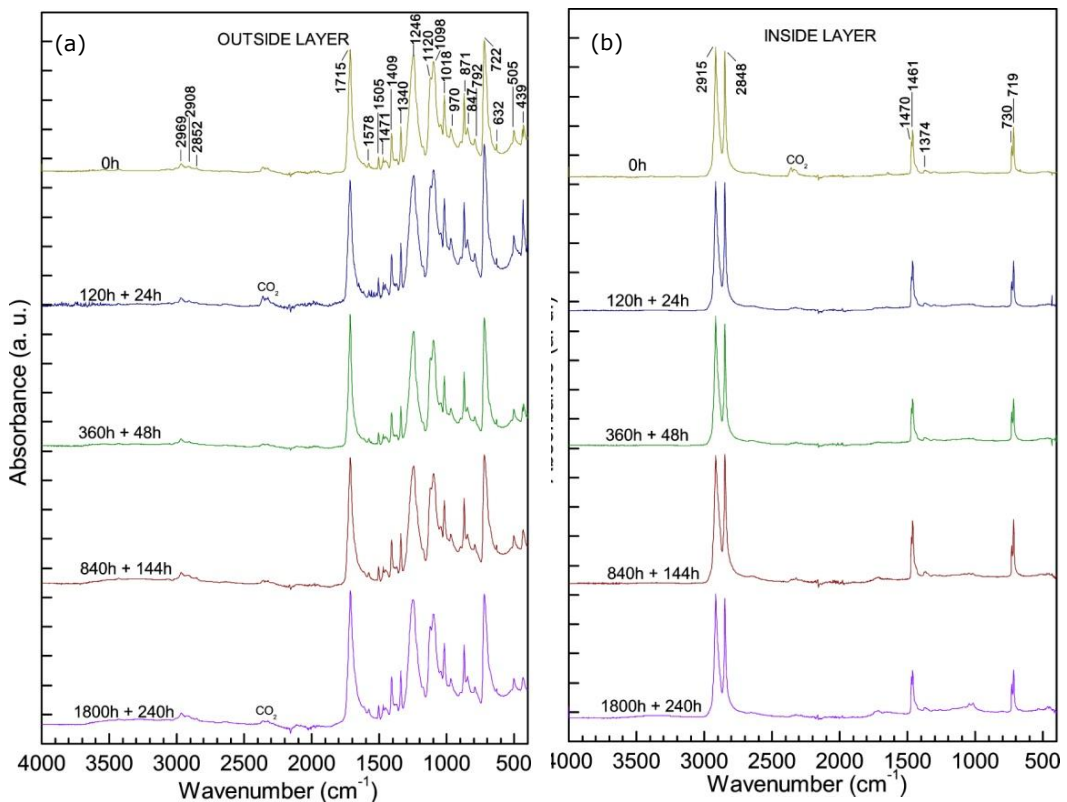


Fig. VII. 29. Espectros FTIR-ATR de las caras externa (PET) (a) e interna (HDPE) (b) de la funda SECOL antes (0h) y después de su envejecimiento arco-Xenon.

Sin embargo, aunque las modificaciones químicas no son importantes y sólo afectan al LDPE, en las imágenes que se recogen en la figura VII.30 se aprecian importantes efectos sobre las características morfológicas del material. Resulta evidente la aparición de craquelados y fragmentaciones que repercuten en la resistencia del material. Debido al estado en el que quedaron estas muestras no se pudieron realizar ensayos de tracción.

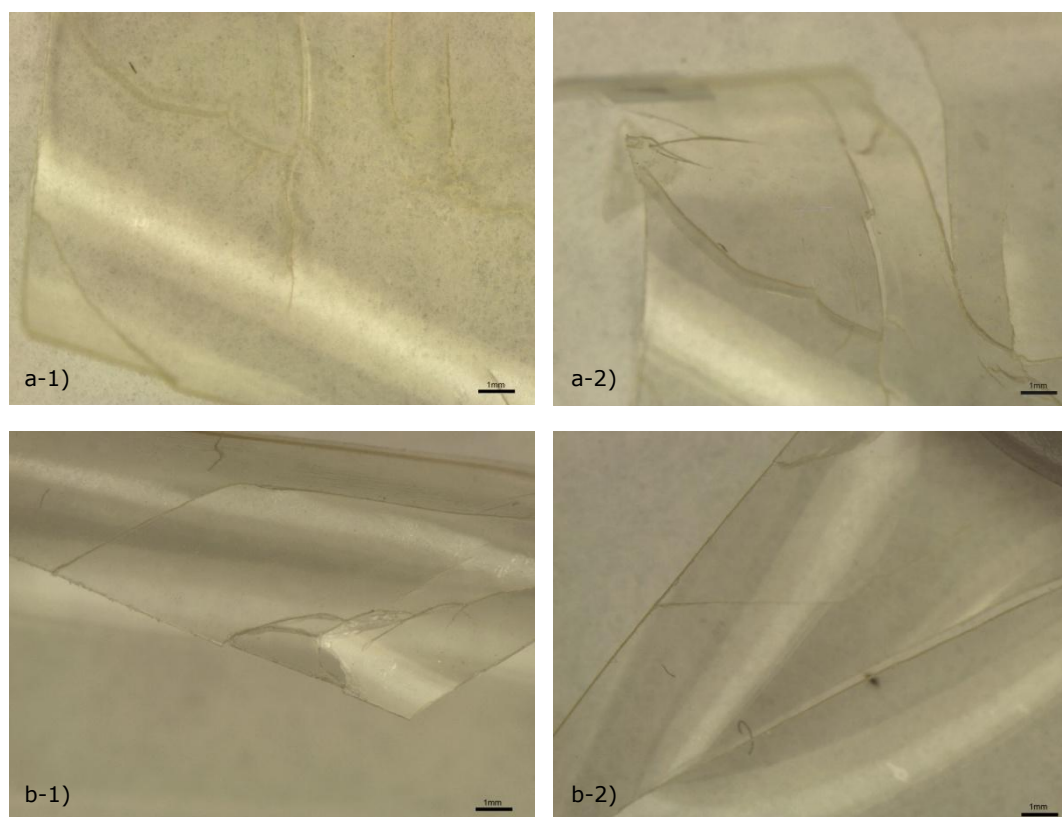


Fig. VII. 30. Funda SECOL sometidas a la radiación arco-Xenon (1800h + 240h). Imágenes obtenidas por ME: a) cara externa (PET); b) cara interna (HDPE). En ambas caras se observan craquelado y fragmentaciones

En lo que respecta a las características colorimétricas no se detectan cambios significativos, tal y como se constata de los datos recogidos en las Tablas VII.17 y VII.18 y en las figuras VII.31 y VII.32.

Tabla VII.17. Coordenadas de color L^* , a^* , b^* y diferencias de color (ΔE_{ab}) de la funda SECOL (cara externa - PET) envejecido bajo la radiación arco-Xenon

Tiempo Envejecimiento (arco-Xenon + oscuridad)	L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	ΔE_{ab}^*
Referencia	92,53±0,08	-0,25±0,02	1,62±0,03	1,65±0,03	98,6±0,70	
120h + 24h	92,26±0,25	-0,55±0,03	2,75±0,16	2,81±0,16	101,28±0,57	1,20±0,25
360h + 48h	92,11±0,41	-0,45±0,15	2,64±0,38	2,69±0,36	100,11±3,8	1,12±0,65
840h + 144h	92,30±0,17	-0,37±0,02	1,76±0,11	1,80±0,11	101,83±1,22	0,29±0,05
1800h + 240h	91,35±0,31	-0,36±0,04	2,18±0,11	2,21±0,1	99,56±1,44	1,31±0,41

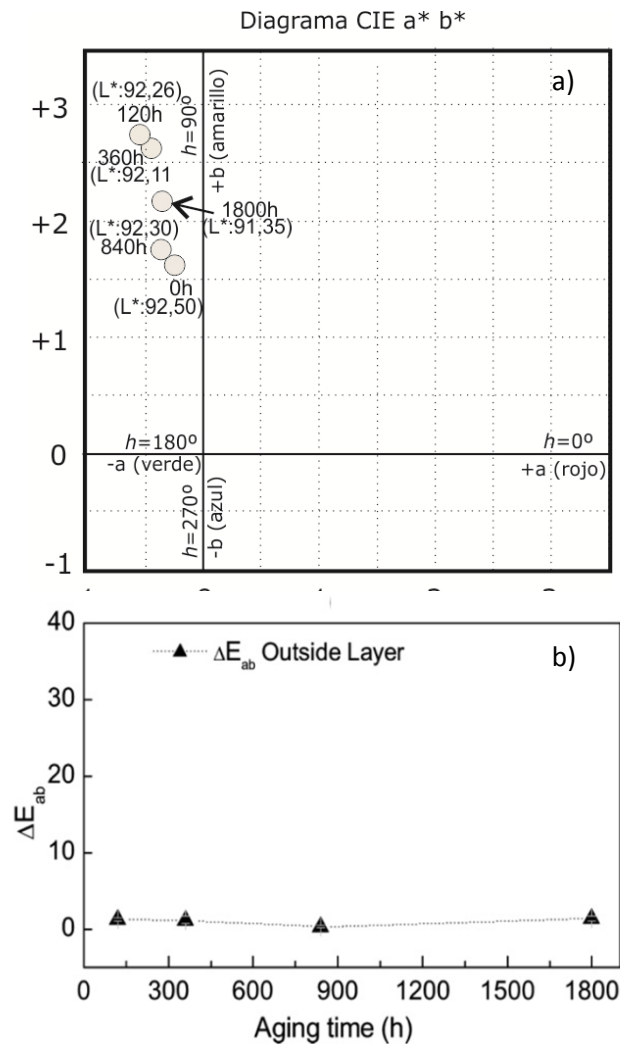


Fig.VII.31. Funda SECOL (cara externa - PET) referencia (0h) y muestras envejecidas bajo radiación arco-Xenon: a) Diagrama CIEab; b) variación de color ΔE_{ab} vs tiempo de envejecimiento.

Las medidas colorimétricas realizadas sobre la cara externa (PET) constatan que se trata de un material transparente y acromático, puesto que, aunque el valor de ángulo de tono ($h^*_{ab}=98,6\pm 0,70$) correspondería a un material de color amarillo, el valor de croma es muy bajo ($C^*_{ab}=1,65\pm 0,03$) y el de claridad ($L^*=92,53\pm 0,08$) muy elevado. Como consecuencia del envejecimiento arco-Xenon se producen variaciones mínimas que van asociadas a un pequeño aumento del ángulo de tono y del croma, si bien, la claridad no experimenta variación. Tal y como queda representado en la figura VII.31b, las variaciones de color son muy pequeñas y, después del último ciclo de envejecimiento ($\Delta E_{ab}^*=1,31\pm 0,41$), resultan inapreciables a simple vista.

Tabla VII.18. Coordenadas de color L^* , a^* , b^* y diferencias de color (ΔE_{00}) de la funda SECOL (cara interna - HDPE) envejecido bajo la radiación arco-Xenon

Tiempo Envejecimiento (arco-Xenon + oscuridad)	L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	ΔE_{ab}^*
Referencia	92,82±0,15	-0,24±0,08	1,44±0,07	1,46±0,07	99,52±0,34	
120h + 24h	92,82±0,74	-0,54±0,06	2,71±0,15	2,76±0,15	101,31±0,6	1,45±0,20
360h + 48h	92,34±0,06	-0,45±0,03	2,13±0,15	2,17±0,15	101,92±0,53	0,84±0,13
840h + 144h	92,85±0,15	-0,38±0,03	1,45±0,14	1,49±0,13	104,65±2	0,25±0,05
1800h + 240h	92,96±0,63	-0,37±0,03	1,70±0,16	1,74±0,15	102,31±1,6	0,62±0,25

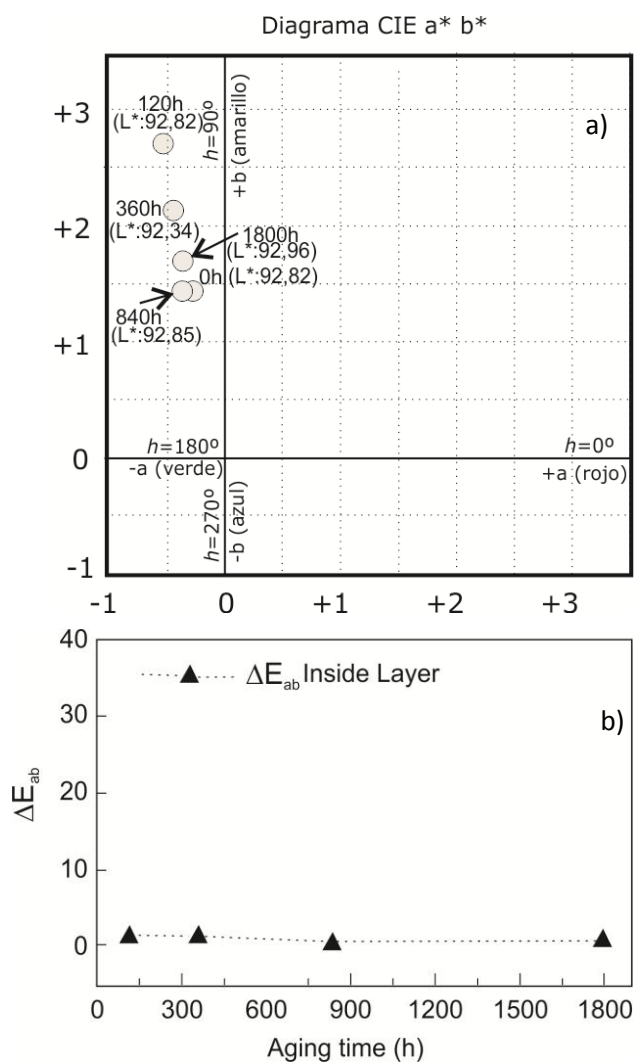


Fig.VII.32. Funda SECOL (cara interna - LDPE) referencia (0h) y muestras envejecidas bajo radiación arco-Xenon: a) Diagrama CIEab; b) variación de color ΔE_{ab} vs tiempo de envejecimiento

La cara interna de la funda SECOL (LDPE) tiene un comportamiento similar al descrito en el párrafo anterior. Las medidas colorimétricas constatan que se trata de un material transparente y acromático y, como consecuencia de su envejecimiento arco-Xenon, las variaciones de color son muy pequeñas y resultan inapreciables a simple vista (Tabla VII.18 y Fig. VII.32).

VII. 2.3. POLICARBONATOS

Los materiales estudiados dentro de esta categoría, Lexan® celular y Lexan® compacto, corresponden al grupo de los policarbonatos aromáticos (Tabla VI.3). Como ya se ha descrito en el Capítulo VI (apartado VI.3.5), el Lexan® Celular es un material compuesto bicapa, cuya capa externa es un poli(metacrilato de metilo) que contiene un absorbente UV.

Al evaluar los espectros FTIR-ATR de ambos materiales, después de ser sometidos a un envejecimiento bajo radiación arco-Xenon, se observa que, en el caso del Lexan® celular, no se produce variación en la composición de la cara externa. En la figura VII.33 se pone de manifiesto que los espectros son iguales y no se aprecia ninguna diferencia entre ambos. Respecto a las medidas colorimétricas, los resultados se recogen en la Tabla VII.19 y se representan en la figura VII.34

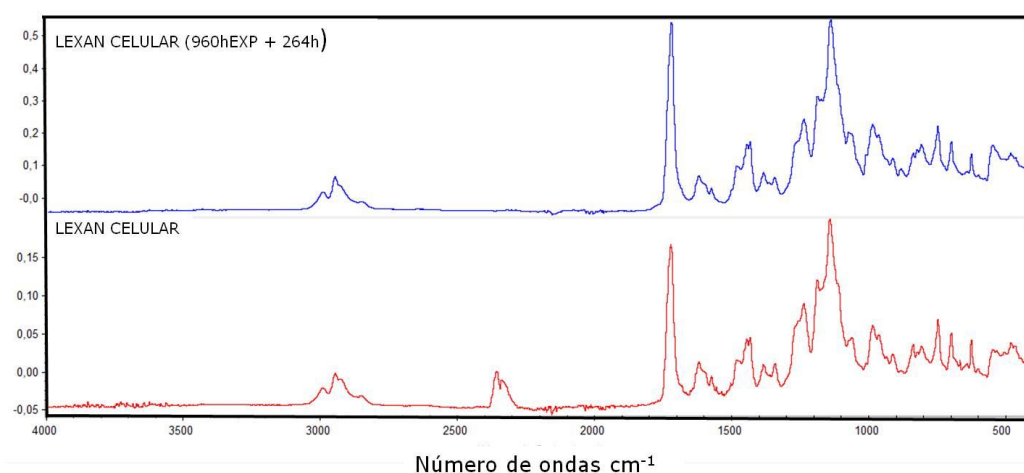


Fig. VII.33. Lexan® celular [cara externa poli(metacrilato de metilo), cara interna (policarbonato aromático)]. Espectros FTIR-ATR cara externa, muestra patrón y muestra envejecida arco-Xenon

Tabla VII.19. Coordenadas de color L^* , a^* , b^* y diferencias de color (ΔE_{ab}) del Lexan® celular [cara externa poli(metacrilato de metilo), cara interna (policarbonato aromático)]. Envejecimiento de la cara externa bajo la radiación arco-Xenon

Tiempo Envejecimiento (arco-Xenon + oscuridad)	L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	ΔE^*_{ab}
Referencia	68,97±1,53	0,21±0,02	2,57±0,56	2,58±0,56	85,20±1,48	
120h + 24h	68,52±3,16	0,35±0,07	2,22±0,37	2,25±0,37	81,07±1,10	2,69±1,22
240h + 48h	70,91±1,00	0,41±0,04	0,98±0,20	1,07±0,18	66,50±6,19	2,57±0,76
480h + 96h	71,74±1,48	0,23±0,07	4,15±0,24	4,16±0,24	86,70±1,12	3,29±1,21
960h + 264h	64,11±4,80	0,18±0,03	2,75±0,56	2,75±0,59	86,14±1,03	6,10±2,53

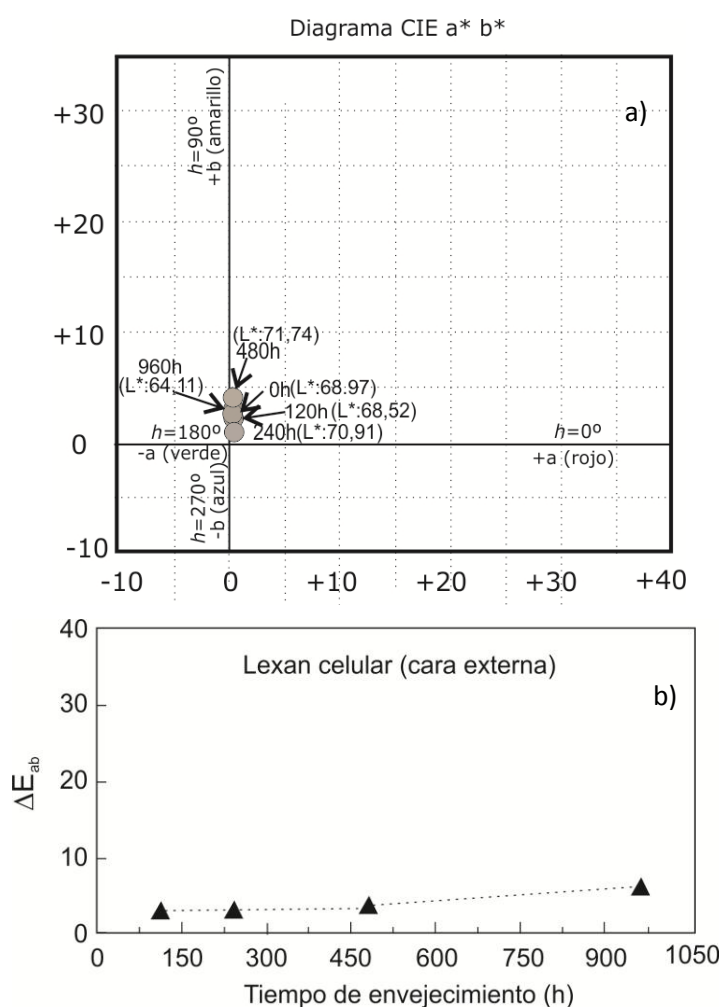


Fig.VII.34. Lexan® celular [cara externa - poli(metacrilato de metilo) + absorbente UV] referencia (0h) y muestras envejecidas bajo radiación arco-Xenon: a) Diagrama CIEab; b) variación de color ΔE_{ab} vs tiempo de envejecimiento.

En primer lugar hay que recordar que el Lexan® celular tiene un grosor aproximado de 4,30mm y su diseño es alveolar (Véase figuras VI.102-104). Por tanto en este caso, los resultados de las medidas colorimétricas se han visto afectadas por la metodología aplicada en este proceso de medición.⁹ Por esta razón, este material tiene unos valores de claridad inferiores a los que debería corresponder a un material transparente y, además, algunas medidas dan unos resultados fuera de lo esperado¹⁰.

Hechas estas puntualizaciones, de manera general se puede decir que este material experimenta un cambio de color con el envejecimiento, que después del último ciclo arco-Xenon alcanza un valor de $\Delta E^*_{ab} = 6,10 \pm 2,53$, que se manifiesta en un tono ligeramente más amarillento ($h^*_{ab} = 86,14 \pm 1,03$) que el de la muestra de referencia ($h^*_{ab} = 85,20 \pm 1,48$).

Respecto al Lexan® compacto, la observación detallada de ambos espectros FTIR-ATR (antes y después del envejecimiento arco-Xenon) (Fig. VII.35) permite detectar una ligera disminución de la intensidad de las bandas de absorción correspondientes al grupo [O-C(O)-O] ($1218, 1186$ y 1158 cm^{-1}) y al grupo carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$) (1768 cm^{-1}). En la figura VII.35 se muestra un detalle de la superposición de ambos espectros en el que se puede apreciar la ligera disminución de la intensidad de esta última banda, acompañada de un pequeño ensanchamiento de la misma. Este efecto puede deberse a un entrecruzamiento de las cadenas, lo que provocaría aumento de la dureza y la fragilidad del material.

Estos cambios van acompañados de una variación de los atributos cromáticos, tal y como se constata en los datos recogidos en la Tabla VII.20 y su correspondiente representación (Fig. VII. 36). Como ya se ha explicado en el Capítulo VI (Véase apartado VI.3.5; Fig. VI.102), el Lexan® compacto es un material que se presenta en forma de una plancha rígida de 3mm. Esta característica ha afectado en la realización de las medidas colorimétricas de manera similar a como se ha descrito para el Lexan® celular.

⁹ Las medidas colorimétricas se realizan sobre un blanco patrón de referencia, tal y como ha sido explicado en el apartado V 2.4.2.

¹⁰ Este sería el caso de los resultados correspondientes a las medidas efectuadas después de los ciclos 1 y 2 de envejecimiento.

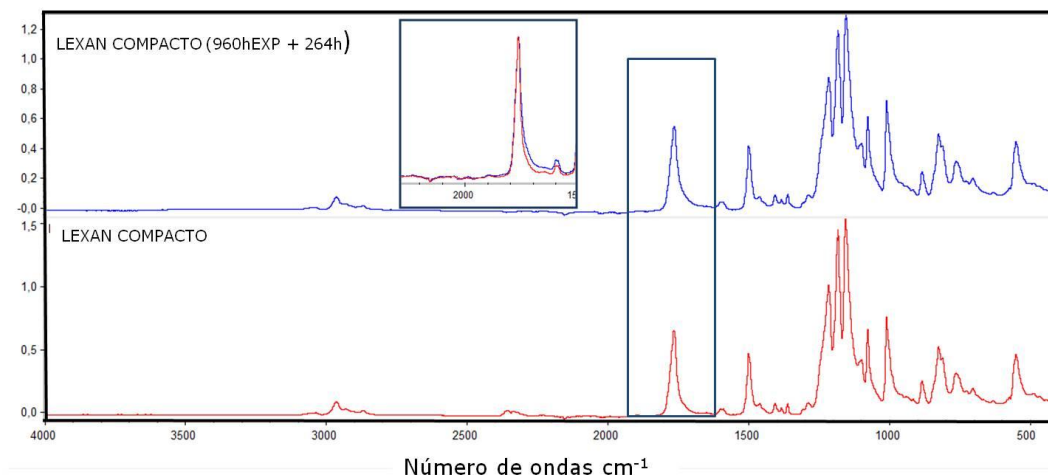


Fig. VII.35. Lexan® compacto (policarbonato aromático). Espectros FTIR-ATR de muestra patrón y muestra envejecida arco-Xenon

Por lo indicado anteriormente, los datos obtenidos son muy dispersos y no es fácil su interpretación. No obstante, de manera muy general se puede decir que, como consecuencia del envejecimiento arco-Xenon, el Lexan® compacto cambia de color.

Esta modificación se produce desde los primeros ciclos de envejecimiento y llega a alcanzar un valor de $\Delta E^*_{ab} = 50$. Asimismo, el ángulo de tono se mantiene dentro del rango que correspondería a los tonos amarillentos.

Tabla VII.20. Coordenadas de color L^* , a^* , b^* y diferencias de color (ΔE^*_{ab}) del Lexan® compacto policarbonato) envejecido bajo la radiación arco-Xenon

Tiempo Envejecimiento (arco-Xenon + oscuridad)	L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	ΔE^*_{ab}
Referencia	73,33±1,58	0,54±0,02	1,93±0,08	2,01±0,08	74,48±0,77	
120h + 24h	79,99±1,092	0,18±0,11	1,25±0,56	1,27±0,55	79,69±6,47	6,73±1,07
240 + 48h	84,34±1,87	-0,04±0,10	-0,2±0,27	0,31±0,15	117,33±29,6	9,92±3,67
480h + 96h	64,75±1,13	-2,52±0,15	13,79±0,47	14,02±0,48	100,40±0,32	15,33±0,80
960h + 264h	88,14±2,9	-0,69±0,09	3,14±0,54	3,21±0,54	102,61±1,96	14,94±2,8

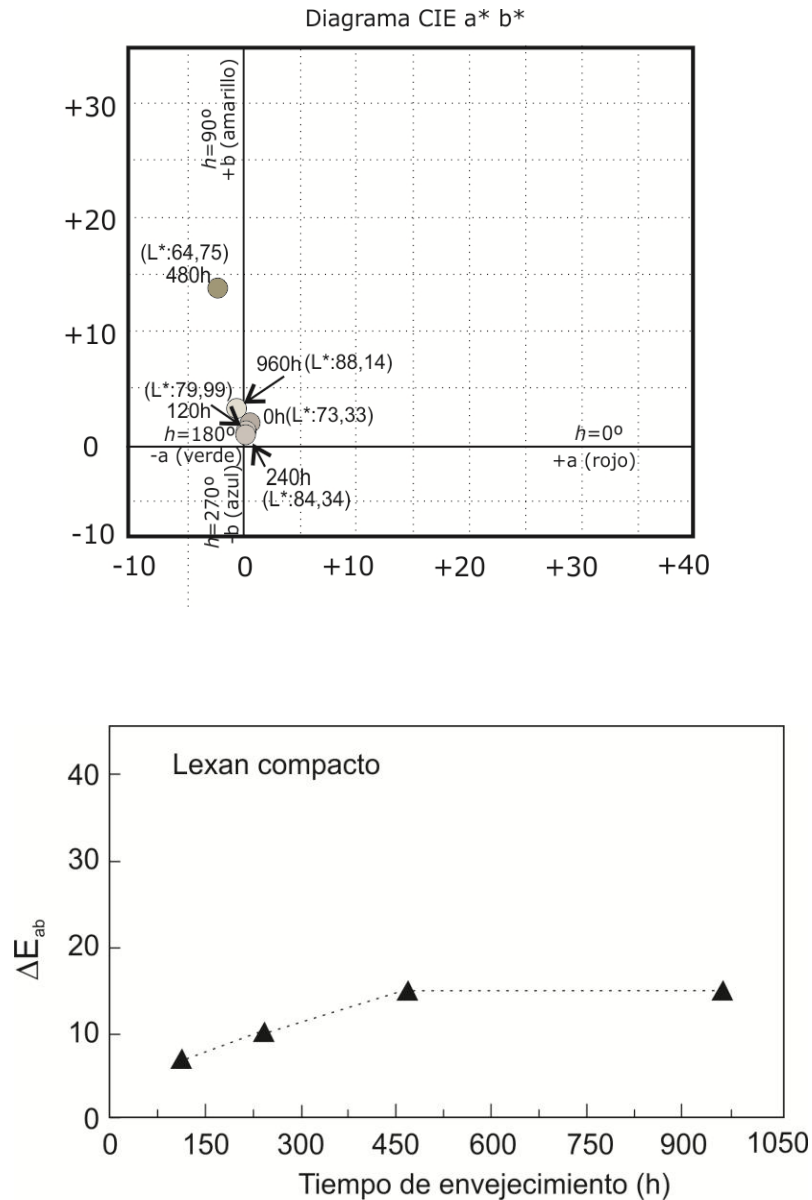


Fig.VII.36. Lexan® compacto (policarbonato) referencia (0h) y muestras envejecidas bajo radiación arco-Xenon: a) Diagrama CIEab; b) variación de color ΔE_{ab} vs tiempo de envejecimiento

Puesto que el grupo carbonato $[O-C(O)-O]$ es sensible a las reacciones de hidrólisis, el Lexan® compacto ha sido sometido a procesos de envejecimiento artificial bajo los efectos de temperatura y humedad controladas. Los espectros FTIR-ATR del material envejecido en estas condiciones muestran una ligera variación, con respecto al material sin envejecer, que se manifiestan en una leve disminución de la intensidad de la bandas correspondiente al grupo carbonilo (1769cm^{-1}) y de las bandas asociadas al grupo carbonato $[O-C(O)-O]$ (1220 , 1186 y 1156cm^{-1}) (Fig. VII.37).

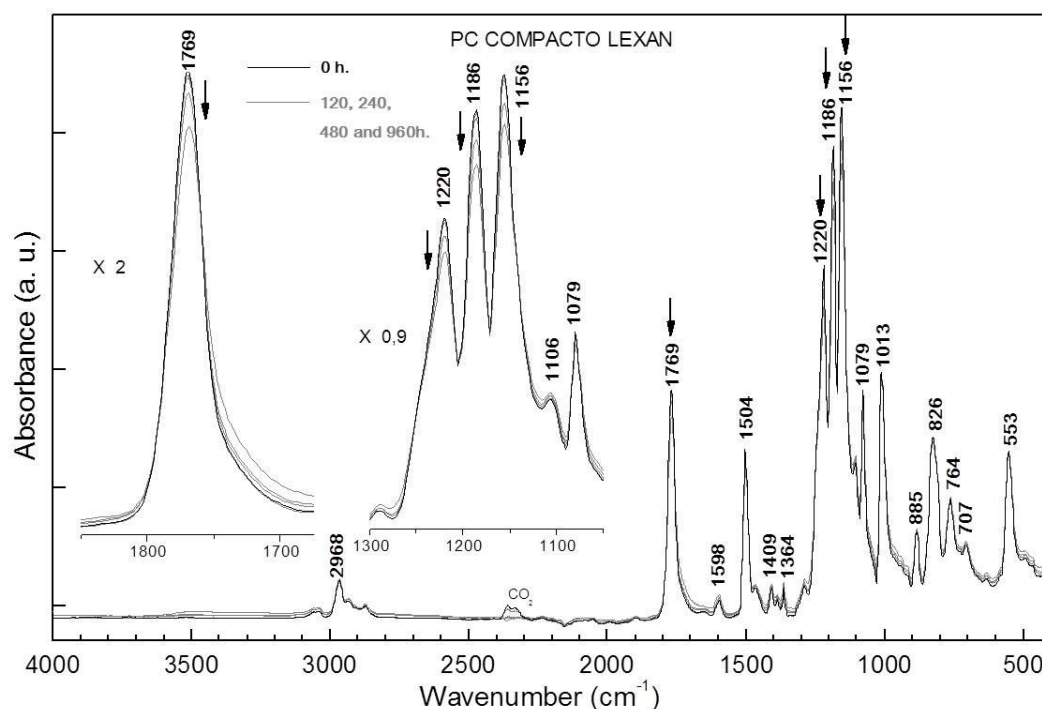


Fig. VII.37. Espectros FTIR-ATR: muestra patrón y muestra envejecida (H/T) de Lexan® Compacto (PC).

Estos resultados podrían llevar a considerar el inicio de procesos de hidrólisis que generarían productos ácidos. Sin embargo, teniendo en cuenta el mecanismo asociado a la hidrólisis de los policarbonatos (Fig.VII.38), este proceso debería ir acompañado de la aparición de las bandas asociadas a la aparición de grupos hidroxilo (-OH), especialmente la correspondientes a la vibración de tensión ($3500 - 3300\text{cm}^{-1}$). Puesto que esta banda no se identifica, sería aconsejable realizar nuevamente estos ensayos, planteando un mayor tiempo de envejecimiento para, de esta manera, poder confirmar este proceso de degradación y el mecanismo propuesto en la figura VII.38 [PAN ET AL., 2009]. No obstante, teniendo en cuenta que en los materiales estudiados (Lexan® celular y Lexan® compacto), el grupo carbonato se encuentran en la cadena principal y, por tanto, la reacción de hidrólisis tendría como consecuencia su fragmentación, con la consiguiente modificación de sus propiedades mecánicas y generación de productos ácidos, es aconsejable que estos materiales estén siempre secos.

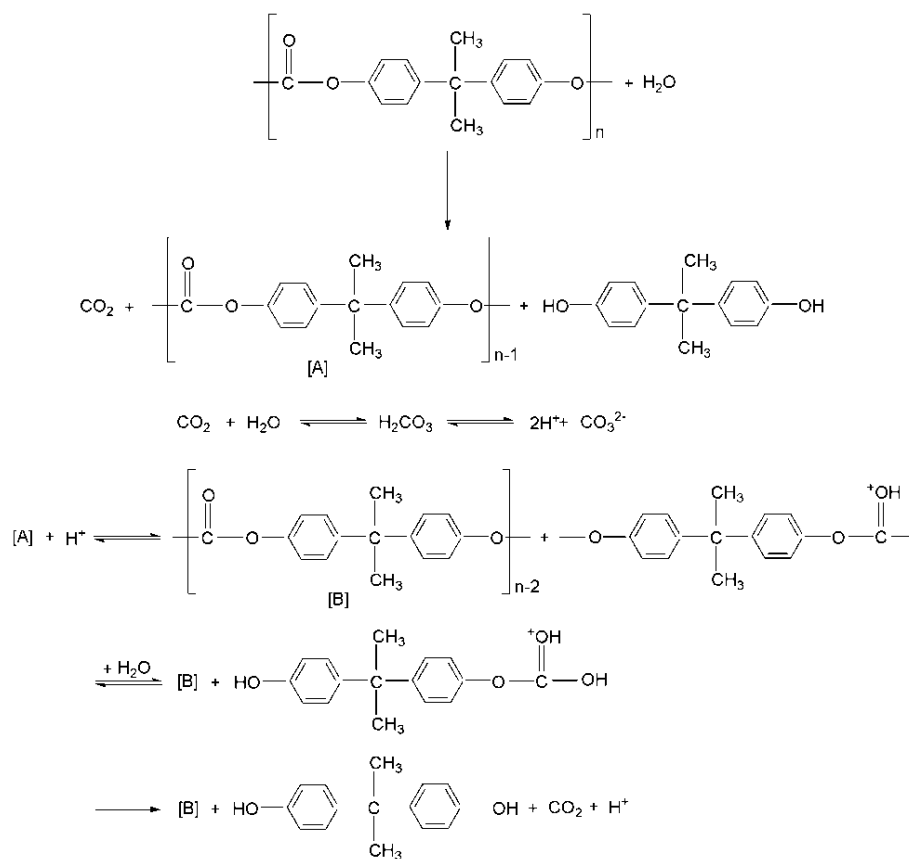


Fig. VII.38. Mecanismo del proceso de hidrólisis del policarbonato aromático derivado del bisfenol A.

VII. 2.4. POLIACRILATOS

Dentro de los materiales estudiados que pertenecen a esta familia está el Archibond® sin soporte y la cinta Tyvek® 2060B. Como ya se ha explicado en el Capítulo VI (apartado VI.3.3) el Archibond® sin soporte es un adhesivo de sellado por calor que se presenta sobre un papel siliconado y que responde a la composición de un copolímero acrílico [poli(metacrilato de etilo-acrilato de metilo)] (PEMA-PMA). Es usado en la restauración de textiles y abanicos, en documentos y obra gráfica, así como en el montaje de ex-libris, ilustraciones, etc.

La comparación de los espectros FTIR-ATR del material antes y después de su envejecimiento arco-Xenon demuestra que no se produce una variación apreciable en su composición química (Fig. VII.39).

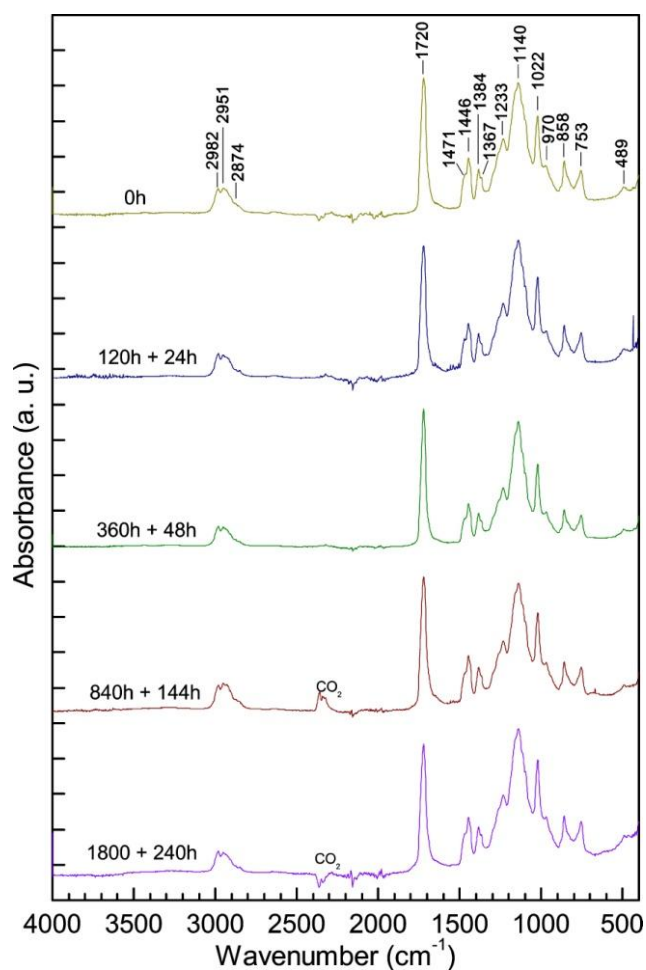


Fig. VII.39. Espectros FTIR-ATR: muestra patrón y muestras envejecidas (arco- Xenon) de Archibond® sin soporte [poli(metacrilato de etilo-acrilato de metilo)] (PEMA-PMA).

Igualmente, sus características cromáticas iniciales experimentan muy poca variación (Tabla VII.21). Después de quinto ciclo de envejecimiento (1800h exposición arco-Xenon + 240h de oscuridad) la variación de color es muy baja ($\Delta E_{ab}^* = 2,53 \pm 0,69$) (figura VII.40). Por tanto, se puede concluir que el Archibond® es un material con una buena estabilidad frente al envejecimiento bajo la acción de la radiación arco-Xenon.

Tabla VII.21. Coordenadas de color L^* , a^* , b^* y diferencias de color (ΔE_{ab}^*) de Archibond® sin soporte [poli(metacrilato de etilo-acrilato de metilo)] (PEMA-PMA) envejecido bajo la radiación arco-Xenon.

Tiempo Envejecimiento (arco-Xenon + oscuridad)	L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	ΔE^*_{ab}
Referencia	85,52±0,52	-0,72±0,04	2,72±0,14	2,81±0,14	104,87±0,19	
120h + 24h	85,16±0,55	-0,68±0,05	2,70±0,33	2,78±0,33	104,17±1,10	0,36±0,42
360h + 48h	83,90±1,74	-0,88±0,35	2,71±0,65	2,86±0,72	107,75±3,97	1,62 ±1,79
840h + 144h	84,30±0,77	-0,55±0,04	2,76±0,25	2,82±0,25	101,36±0,88	1,23 ±0,74
1800h + 240h	83,21±0,67	-0,52±0,05	3,74±0,20	3,77±0,2	97,94±0,61	2,53±0,69

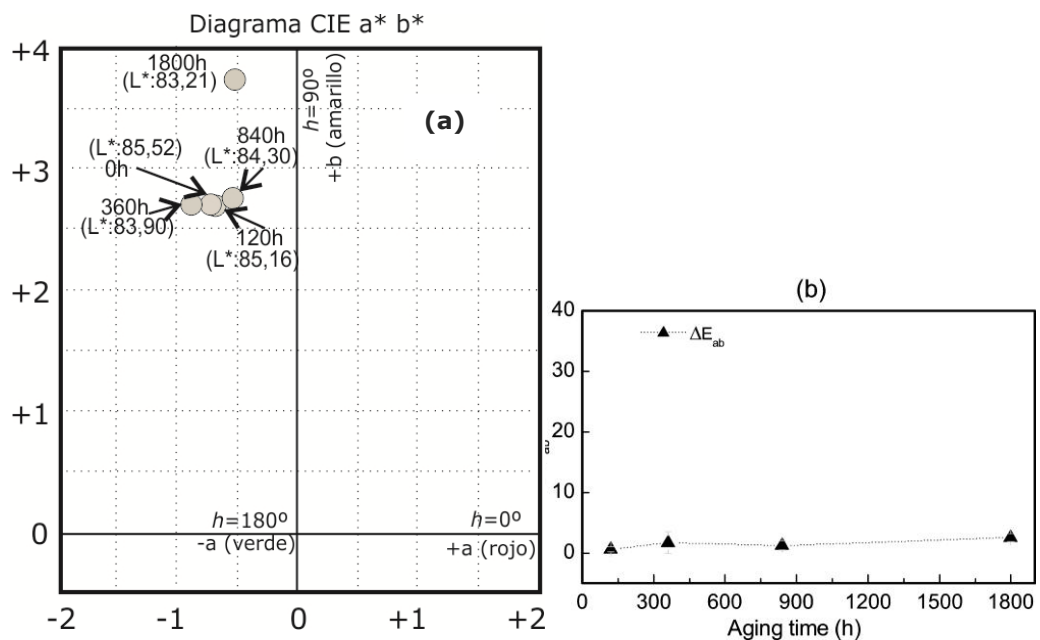


Fig. VII.40 Archibond® sin soporte [poli(metacrilato de etilo-acrilato de metilo)] (PEMA-PMA). Evolución de las características cromáticas: a) Diagrama CIEa*b*; b) Variación de color (ΔE^*_{ab}) vs tiempo de envejecimiento

Asimismo, el estudio de muestras envejecidas bajo la acción controlada de la humedad y la temperatura pone de manifiesto que los grupos ester [-C-(CO)-C] potencialmente hidrolizables, presentes en las cadenas laterales de la estructura polimérica del Archibond® queden protegidos por el impedimento estérico de la cadena hidrocarbonada (Véase Fig. VI.79). Así, en la figura VII.41 se observa que no existe

variación apreciable en los espectros FTIR-ATR del Archibond® obtenidos antes y después de su envejecimiento (H/T).

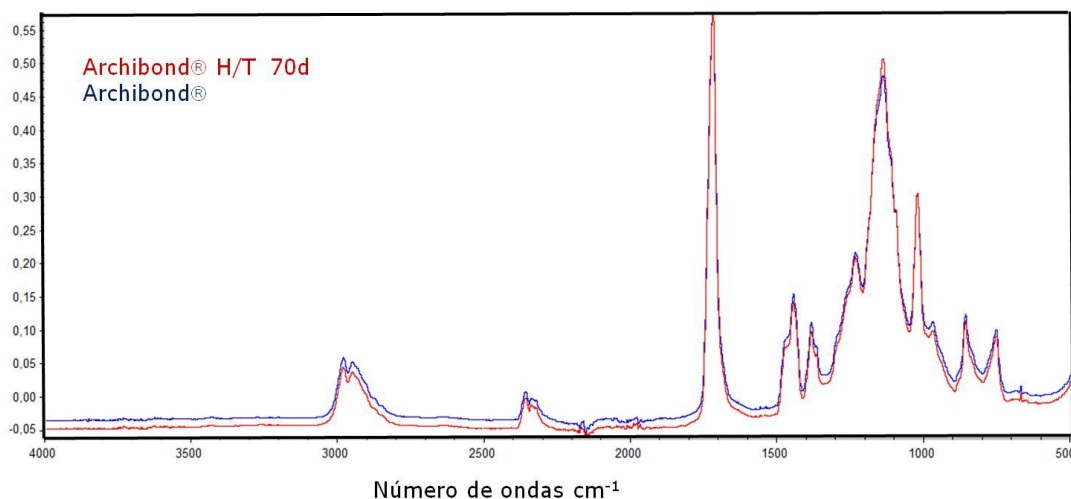


Fig. VII.41. Espectros FTIR-ATR de Archibond® sin soporte [poli(metacrilato de etilo-acrilato de metilo)] (PEMA-PMA). Muestra patrón y muestra envejecida bajo la acción controlada de la humedad y la temperatura (H/T)

El otro material estudiado, la cinta Tyvek® 2060B, es un adhesivo sensible a la presión (PSA) de poli(acrilato de butilo) (PBA) que se encuentra aplicado sobre una lámina de poli(etileno) de alta densidad (HDPE). Tal y como se expuso en el Capítulo VI (apartado VI.3.3), el poli(acrilato de butilo) tiene una baja Tg (54°C), por tanto, en condiciones ambientales normales ($T \approx 20^\circ\text{C}$) presenta una adhesividad residual permanente.

Como consecuencia de su envejecimiento bajo los efectos de la radiación arco-Xenon, se aprecia manualmente un aumento de rigidez. Este comportamiento es debido al radical butilo presente en su estructura, que aumenta las posibilidades de reticulación y, por tanto, de endurecimiento. Asimismo, se observa que el adhesivo se separa de su soporte y, además, es evidente la acumulación de suciedad y polvo adherido a su superficie, como consecuencia de su adhesividad residual.

En la figura VII.42 se muestran las imágenes realizadas con SEM(SE) del material antes y después su envejecimiento arco-Xenon. Se constata la fragmentación y levantamiento del adhesivo, con la aparición de múltiples orificios a través de los que se aprecian las fibras del soporte de HDPE (Figs.VII.42c y VII.42.d). Además se

observa que las fibras que han aflorado al exterior y están depositadas sobre la superficie están disgregadas del interior (Fig. VII.42e).

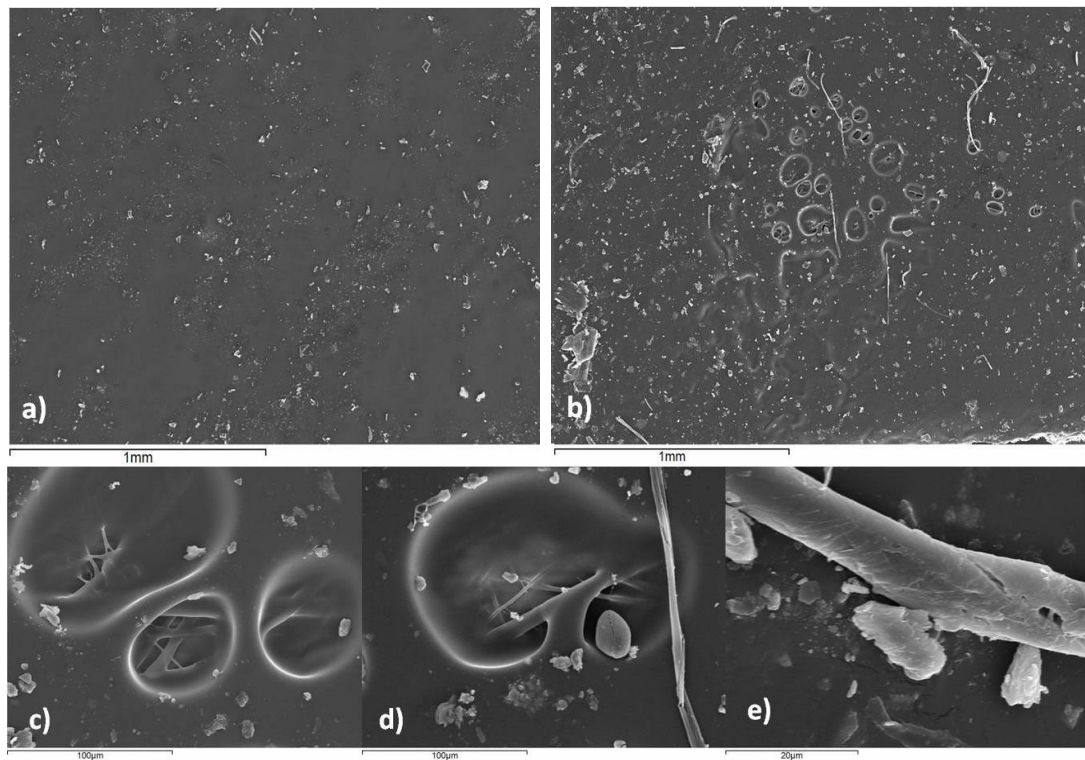


Fig. VII.42. Imágenes SEM(SE) de la cinta Tyvek® (adhesivo de PBA sobre soporte de LDPE): a) superficie de la capa de adhesivo sin envejecer, b) superficie del adhesivo después del envejecimiento (arco-Xenon); c) y d) detalle de la fragmentación del adhesivo y observación de las fibras del soporte; e) detalle de fibra del soporte envejecida (arco-Xenon)

En la figura VII.43 se muestran los espectros FTIR-ATR de la cinta Tyvek®2060B a distintos tiempos de envejecimiento. En principio no se detectan variaciones importantes, sin embargo, una observación detallada permite observar un ensanchamiento en las bandas correspondientes a grupos hidroxilo OH y carbonilo ($>C=O$) (Fig. VII.44) lo que indica la posible aparición de productos de degradación de carácter ácido (grupos OH y carbonilo).

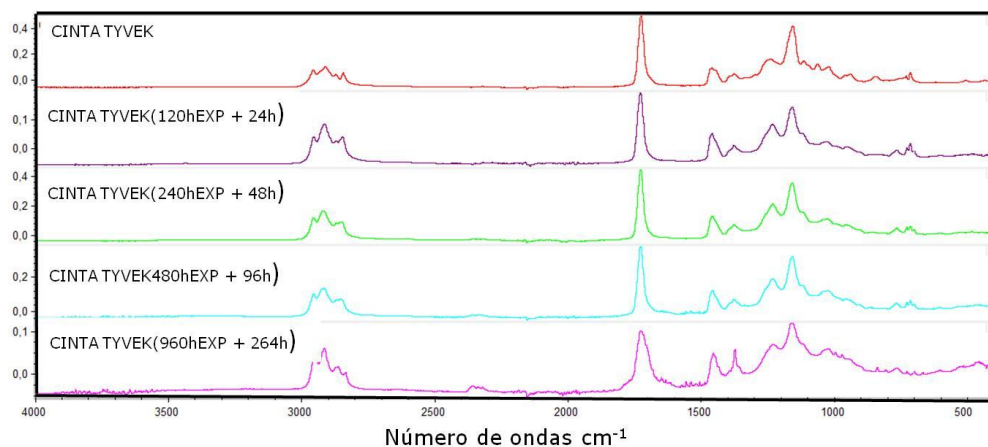


Fig. VII.43. Espectros FTIR-ATR: muestra patrón y muestras envejecidas (arco-Xenon) de cinta Tyvek® 2060B (adhesivo de PBA sobre soporte de LDPE)

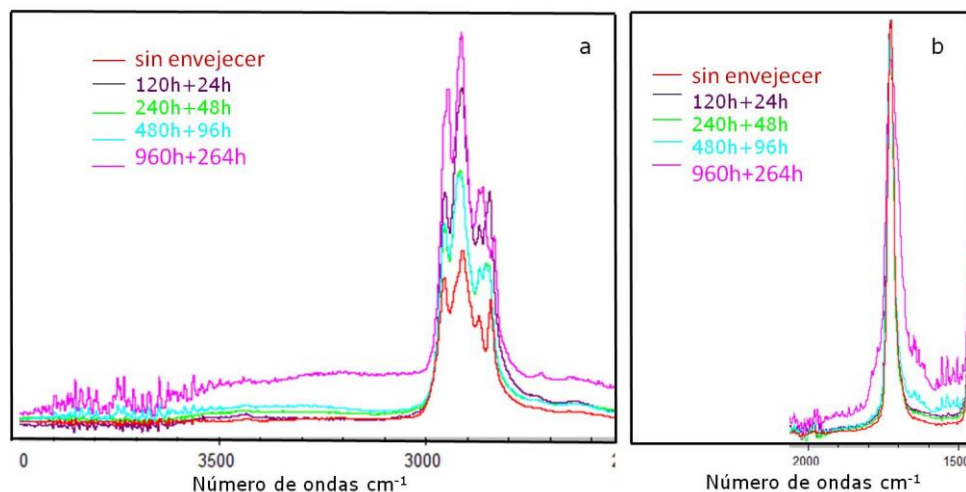


Fig. VII.44. Detalles espectros FTIR-ATR cinta Tyvek® 2060B (adhesivo de PBA sobre soporte de LDPE), muestra patrón y muestras envejecidas (arco-Xenon). a) intervalo de número de onda correspondiente a bandas de absorción de grupo OH ($3500 - 3300\text{cm}^{-1}$), b) región de la banda de absorción del grupo carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$).

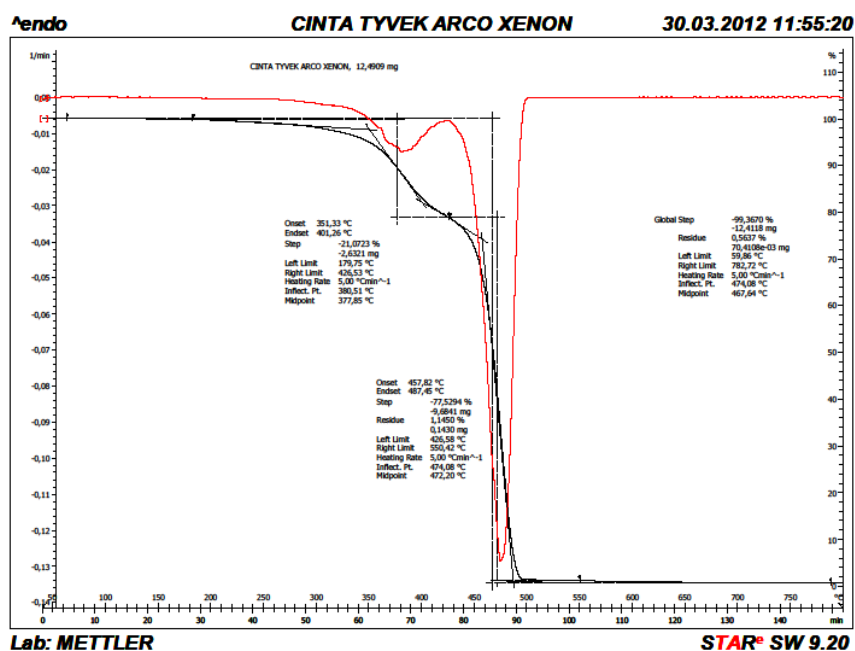
La cristalinidad de la cinta Tyvek® 2060B es aportada exclusivamente por el HDPE presente en el soporte, por lo que los análisis de DSC nos darán información sobre esta propiedad. Para poder determinarla, es necesario considerar el porcentaje de cada polímero (HDPE y PBA) presente en el material, dato obtenidos mediante los análisis TGA(DTGA) del material envejecido. A partir del diagrama que se recoge en la

Tabla VII.22 se constata que a 380°C, temperatura correspondiente al PBA, se descompone el 20% de la muestra y a 475°C, temperatura correspondiente al HDPE, el 80% restante. Teniendo en cuenta estos datos y los valores del calor latente de fusión de la muestra (ΔH) obtenidos por DSC sobre el material envejecido (Tabla VII.23), se ha calculado el porcentaje de cristalinidad debido al HDPE presente.

Este valor ha sido del 81%, es decir, la cristalinidad ha aumentado significativamente con respecto al material sin envejecer (69%) (Véase Tabla VI.34), lo que justifica el aumento de rigidez observado después del envejecimiento.

Tabla VII.22 Análisis TGA de cinta Tyvek® 2060B (adhesivo de PBA sobre soporte de LDPE) envejecida arco-Xenon (960h)

MATERIAL (Producto comercial)
Cinta Tyvek® 2060B
Diagrama TGA

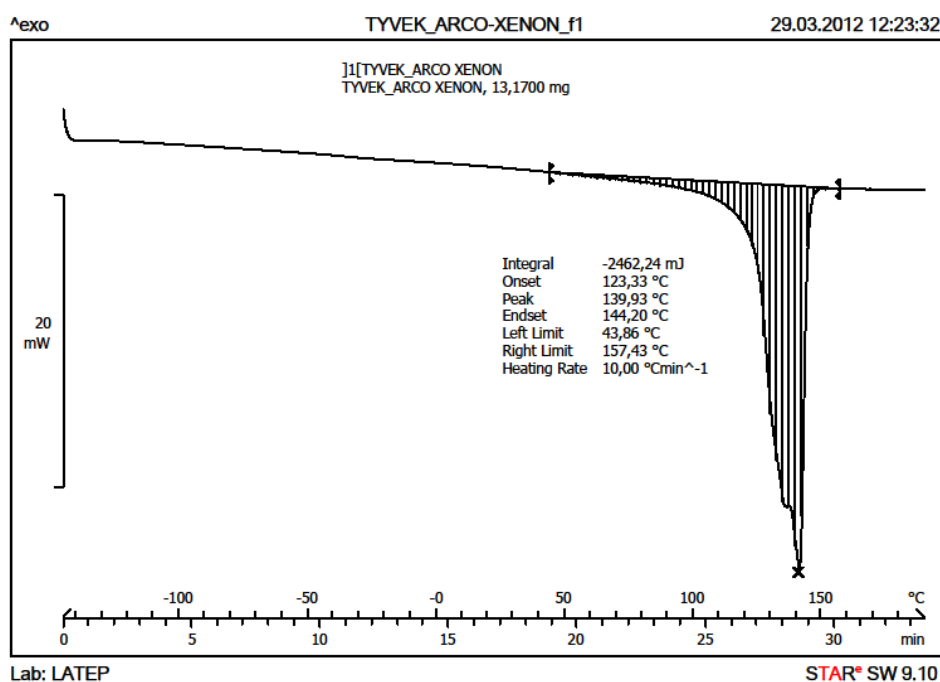


Etapa 1. Temperatura punto de inflexión: 380.51°C; Etapa 2. Temperatura punto de inflexión: 474.08°C

Condiciones de ensayo. Rango de T: 40°C a 800°C; velocidad de ensayo: 5°C·min⁻¹; atmósfera de N₂ (flujo 100ml·min⁻¹)

Tabla VII.23. Análisis DSC de cinta Tyvek® 2060B (adhesivo de PBA sobre soporte de LDPE) envejecida arco-Xenon (960h)

MATERIAL (Producto comercial)
Cinta Tyvek® 2060B
Curva DSC



Porcentaje de cristalinidad: 81%

En cuanto a los ensayos de tracción de la cinta Tyvek® 2060B envejecida bajo radiación arcoXenon en la Tabla VII.24 se recogen los resultados obtenidos. Se observa una disminución de la tensión y del alargamiento de rotura; tratándose, por tanto de un material menos resistente y más rígido. Asimismo, se constata una disminución del espesor, que se ha visto reducido en un 26%; este comportamiento es debido a que la fina capa de PBA originariamente aplicada sobre el HDPE se ha fundido debido a la radiación arcoxenon recibida durante el envejecimiento y ha quedado impregnada sobre la capa fibrosa de HDPE.

Tabla VII.24. Resultados ensayos de tracción de la cinta TYVEK® 2060B (PBA sobre HDPE) (antes y después del envejecimiento arco-Xenon).

Material	σ_{rotura} (MPa)	δ_{rotura} (%)	Espesor (mm)
Cinta TYVEK®	35,8±2,16	14,18 ±1,54	0,23
Cinta TYVEK® (envejecida)	19,16±1,52	3,82 ±0,35	0,17
Variación de δ_{rotura} (%)		26,93%	-
Variación de espesor (%)	-	-	26,01%
Condiciones de ensayo: anchura de probeta: 10mm, distancia entre mordazas: 100mm, frecuencia de muestreo: 10Hz, velocidad inicial:500 mm/min.			
Parámetros relevantes: σ_{rotura} : esfuerzo de rotura(MPa) ; δ_{rotura} : alargamiento a la rotura (%)			

VII.2.5. POLIVINILICOS

Dentro de esta categoría se ha estudiado el comportamiento de dos materiales con composiciones y aplicaciones muy diferentes, el adhesivo BEVA® 371 Film y el soporte Forex®. El primero es un material compuesto obtenido por mezcla del copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) y una resina cetónica (producto resultante de la condensación de ciclohexanona) (Véase apartado VI.3.4).

Los espectros FTIR-ATR (Fig. VII.45) del material envejecido bajo radiación arco-Xenon muestran variaciones que se manifiestan en un aumento de la intensidad de las bandas en torno a 1737 y 1712, la aparición de una banda a 1650cm⁻¹ y un hombro muy marcado a 1776cm⁻¹. También se observa que se intensifica la anchura de la banda en torno a 3300cm⁻¹ (intervalo de 3500 a 3000cm⁻¹). Estas modificaciones indican la aparición de productos insaturados e hidroxilados, acompañados de la formación de ácidos. Asimismo, se observa una disminución de las bandas asociadas al grupo éster (1122 y 958cm⁻¹) lo que indica una ruptura de cadenas. Las variaciones descritas son típicas de una reacción de hidrólisis, proceso de degradación que es característico de los polímeros obtenidos a partir del acetato de vinilo.

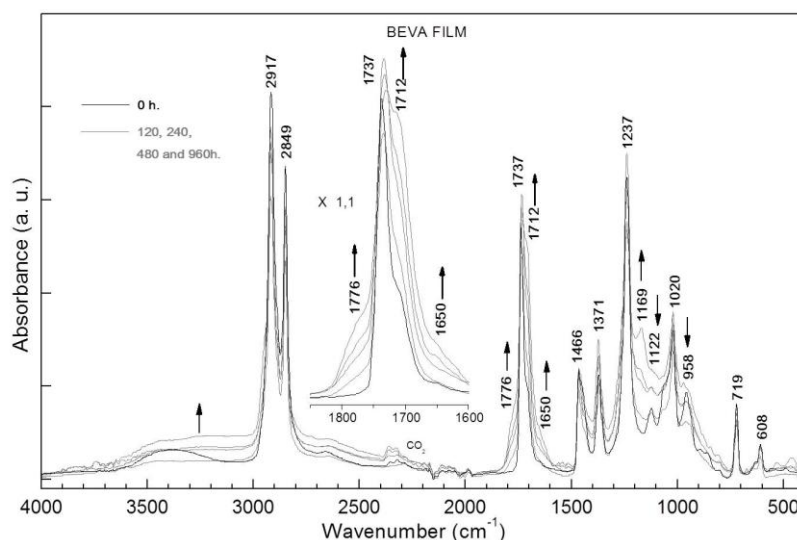


Fig. VII.45. Espectros FTIR-ATR: muestra patrón y muestras envejecidas (arcoXenon) de BEVA® 371 Film.

La disminución de bandas del grupo ester se observan de manera más acusada en el espectro FTIR-ATR (Fig. VI.46) correspondiente a la muestra que ha sido sometida a envejecimiento bajo condiciones de humedad y temperatura controladas¹¹. En este caso, la presencia de agua (humedad) es responsable de que la reacción de hidrólisis sea más importante.

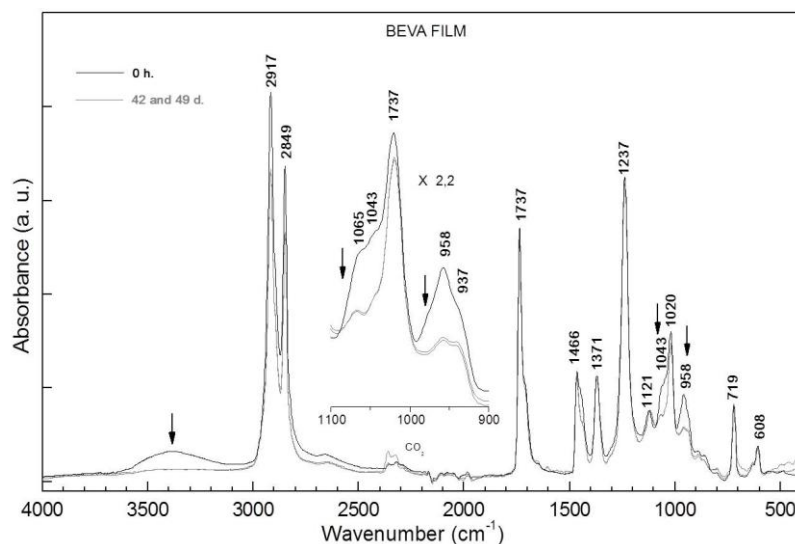


Fig. VII.46. Espectros FTIR-ATR: muestra patrón y muestras envejecidas (T/H) de BEVA® 371 Film.

¹¹ Las muestras han sido sometidas a ciclos de T y H explicados en el apartado V.3.3 (Tabla V.5)

El otro material perteneciente a la categoría de los polivinílicos es el Forex[®], un material de poli(cloruro de vinilo) (PVC) usado como soporte en fotografía. Los polímeros clorados, tales como el PVC experimentan fácilmente reacciones de eliminación en las que intervienen las uniones C-H y C-Cl; como consecuencia de este proceso se forman dobles enlaces conjugados (-HC=CH-HC=CH-) a lo largo de la cadena del polímero. A partir de éstos se pueden desarrollar reacciones de oxidación y de entrecruzamiento. Los procesos de oxidación, especialmente fotooxidación, provocan un importante amarilleamiento.

La degradación del PVC va acompañada de la eliminación de cloruro de hidrógeno (HCl) sustancia que puede afectar negativamente a los objetos próximos al polímero, tal es el caso de los metales y de los materiales celulósicos y proteicos, así como al propio material fotográfico al que sirve de soporte.

El PVC también puede experimentar reacciones de termodescomposición a temperaturas próximas a 200°C. Esta inestabilidad ya se pone de manifiesto durante su procesado, por esta razón, este polímero se aditiva con una cantidad importante de plastificante de manera que pueda ser transformado a temperaturas inferiores, dentro del intervalo (100-200°C). La temperatura de procesado dependerá de la naturaleza y dosificación de estos aditivos [SASHOUA, 2001: 11-17]; GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA ET AL. 2008]. En relación a esto último, hay que destacar que otro proceso de degradación muy característico del PVC es la pérdida o migración de aditivos, fundamentalmente plastificantes.

La figura VII.47 muestra la reacción de descomposición del PVC, mediante un proceso de eliminación, por la que se forman dobles enlaces conjugados y ácido clorhídrico. En este caso no se sabe con exactitud si el mecanismo de ruptura de los enlaces es de tipo radicalico o iónico.

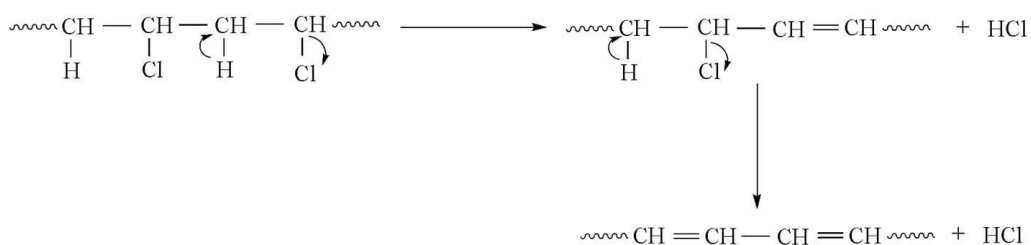


Fig. VII.47 Descomposición del PVC por reacción de eliminación

En los espectros FTIR-ATR del Forex® sometido a distintos tiempos de envejecimiento artificial arco-Xenon (Fig. VII.48), se puede observar que se producen importantes variaciones en su composición química, que se manifiestan en el segundo ciclo de envejecimiento (600h + 120h de oscuridad) y se intensifican en el tercer ciclo (1080h + 264).

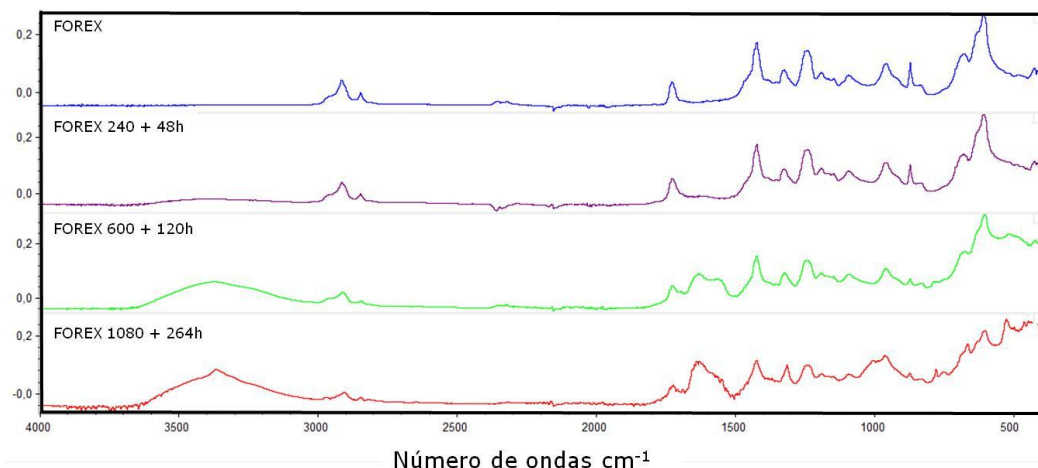


Fig. VII.48 Espectros FTIR-ATR del Forex® (PVC) antes y después de ser sometido a distintos ciclos de envejecimiento arco-Xenon

dentro del intervalo de número de onda entre 3000 a 1000cm^{-1} . Se observa una significativa disminución de la intensidad de las bandas de vibración de tensión de la unión C-H correspondiente a los grupos H-C-Cl (2918 cm^{-1}) y $-\text{CH}_2-$ (2849 cm^{-1}) y a las vibraciones de deformación de la unión C-H de estos mismos grupos: $\delta_{\text{flexión}} \text{CH}_2$ (1425 cm^{-1}) y $\delta_{\text{aleteo}} \text{C-H}$ del grupo CH-Cl (1325 y 1243 cm^{-1}). Además se observa la aparición de una intensa banda a 1629cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión de dobles enlaces conjugados que se forman en la cadena principal. El conjunto de cambios observados en los espectros FTIR confirman el proceso de degradación por reacciones de eliminación descrito anteriormente (Fig. VII.47).

Los dobles enlaces conjugados formados son grupos cromóforos, responsables del amarilleamiento y, además, son puntos reactivos por los que se pueden desarrollar reacciones de fotooxidación.

Asimismo, en la figura VII.50 se aprecia que, como consecuencia del envejecimiento, se produce una significativa disminución de la banda asociada al grupo carbonilo (C=O) (1732cm^{-1}) y atribuida al plastificante. Además, en la zona de vibración de tensión y de flexión del grupo OH (3300cm^{-1} y 1698 cm^{-1} ,

respectivamente) aparece las correspondientes bandas, lo que se atribuye a la transformación de los plastificantes en productos ácidos.

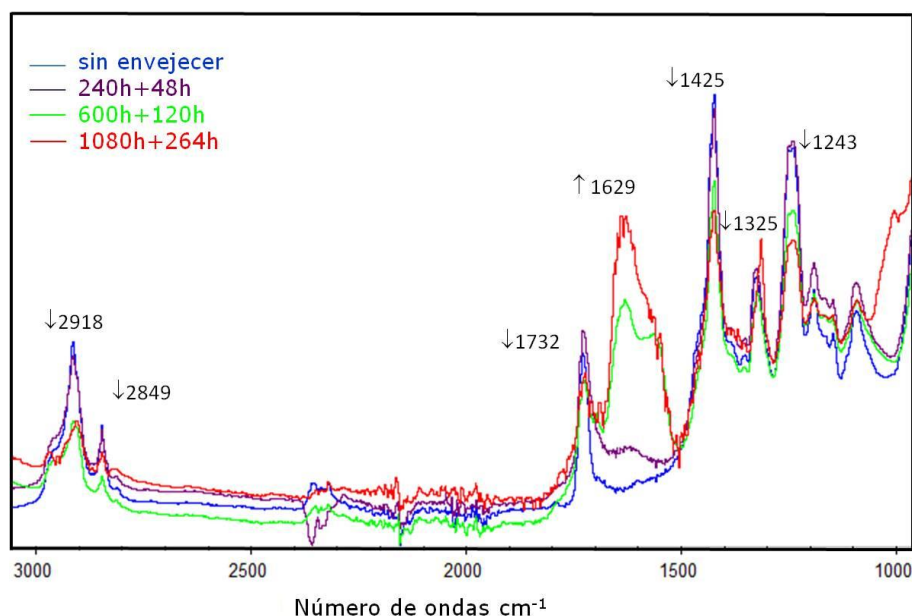


Fig. VII.49 Espectros FTIR-ATR del Forex® (PVC) [tramo 3000 a 1000cm⁻¹] antes y después de ser sometido a distintos ciclos de envejecimiento arco-Xenon. Intervalo de número de onda correspondiente a las bandas de absorción más significativas de las uniones C-H: (CHCl), CH₂, -HC=CH-HC=CH- y C=O.

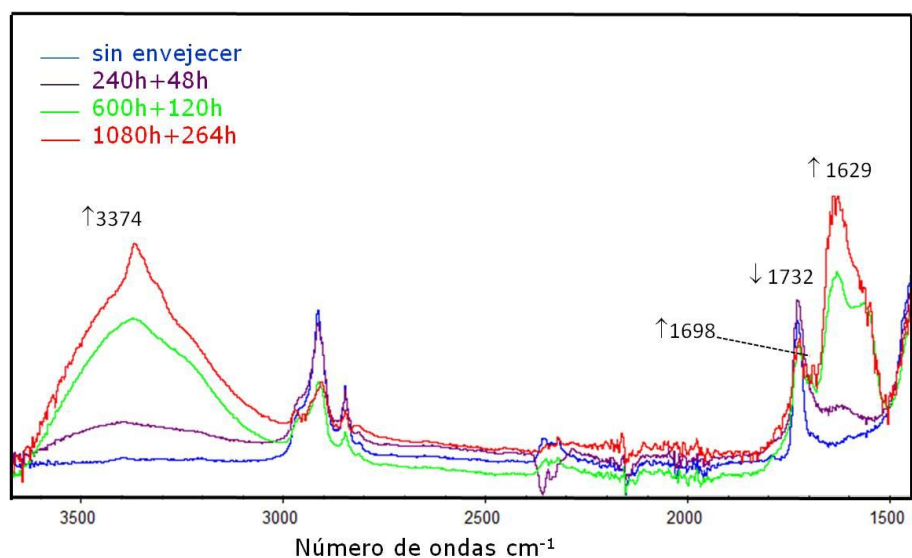


Fig. VII.50 Espectros FTIR-ATR del Forex® (PVC) [tramo 3500 a 1500cm⁻¹] antes y después de ser sometido a distintos ciclos de envejecimiento arco-Xenon. Intervalo de número de onda correspondiente a las bandas de absorción más significativas de las uniones: OH, C=O, CHCl, CH₂ y -HC=CH-HC=CH-

hasta la superficie del material. Las consecuencias son, por un lado, que el material polimérico va perdiendo progresivamente sus propiedades iniciales de elasticidad y, por otro, que se produce una indeseada contaminación del medio que lo rodea. La pérdida de plastificante es el mecanismo físico de degradación, más importante de los materiales fabricados a partir de PVC.

El acusado amarilleamiento que acompaña a los cambios químicos descritos, resulta evidente a simple vista (Fig. VII.51). Con el fin de cuantificar estos cambios se han realizado las medidas colorimétricas correspondientes, cuyos resultados se recogen en la Tabla VII.25. Desde el primer ciclo de envejecimiento se aprecia una disminución de la claridad que se hace más acusada después del último ciclo. Este cambio va acompañado de una importante modificación de sus atributos cromáticos. Inicialmente, el Forex® es de un color blanco-azulado ($h^*_{ab}=294,76\pm1,25$), después del primer ciclo de envejecimiento arco-Xenon (240h+48h) adquiere un color blanco más puro ($h^*_{ab}=89,41\pm0,44$) y, tras el tercer ciclo (600h + 120h), su ángulo de tono corresponde a un naranja ($h^*_{ab}=72,69\pm0,45$) que se intensifica después del cuarto ciclo ($h^*_{ab}=69,39\pm0,73$).

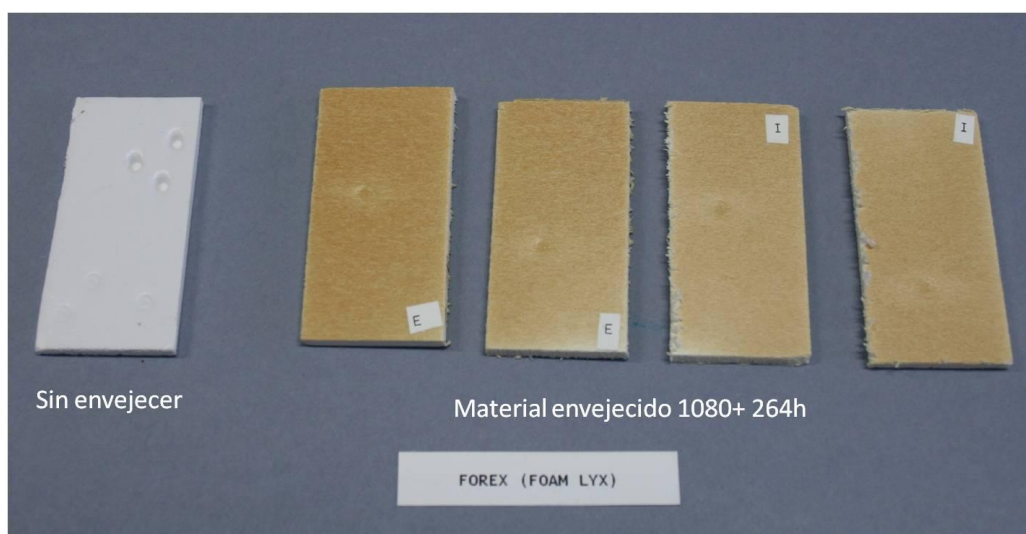


Fig. VII.51. Muestras de Forex® (PVC) antes y después de su envejecimiento (arco-Xenon)

En la figura VII.52a se muestra el diagrama CIEab en el que se representan estos cambios y en la figura VII.52b se recoge la variación del color del Forex® en función de tiempo de envejecimiento bajo la acción de arco-Xenon.

Tabla VII.25. Coordenadas de color L^* , a^* , b^* y diferencias de color (ΔE_{ab}^*) del Forex® (PVC) envejecido bajo la radiación arco-Xenon.

Tiempo Envejecimiento (arco-Xenon + oscuridad)	L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	h^*_{ab}	ΔE^*_{ab}
Referencia	93,33±0,38	1,50±0,14	-3,26±0,11	3,58±0,16	294,76±1,25	
240h + 48h	86,24±1,08	-0,06±0,05	5,99±0,35	1,62±0,17	89,41±0,44	11,78±0,44
600h + 120h	73,35±0,46	9,60±0,22	30,81±0,23	2,49±0,09	72,69±0,45	40,31±0,35
1080h + 264h	65,45±2,73	10,80±0,20	28,78±1,36	1,84±0,14	69,39±0,73	41,38±5,07

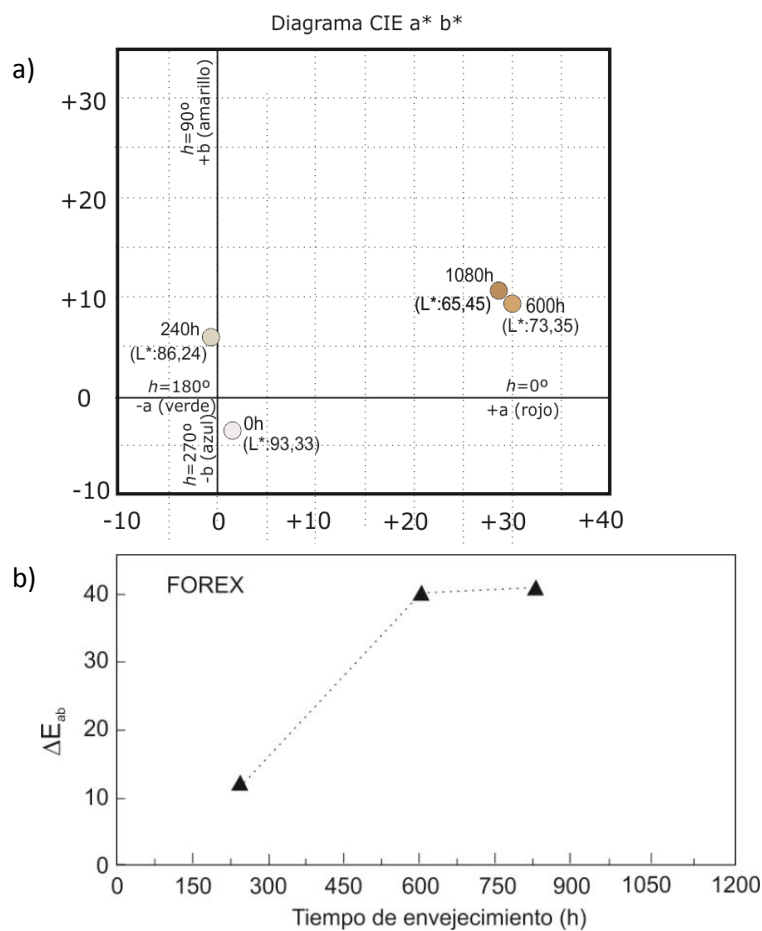


Fig. VII.52. Forex® (soporte PVC). Evolución características cromáticas con el envejecimiento arco-Xenon: a) Diagrama CIEab; b) Variación del color (ΔE^*_{ab} vs tiempo de envejecimiento)

Los resultados del análisis morfológico realizados por SEM(SE) sobre la superficie del Forex® que ha sido sometida a envejecimiento arco-Xenon, constatan que los cambios químicos y colorimétricos descritos en los párrafos anteriores van

acompañados de la aparición de grietas, disgregaciones y deslaminados. Todos estos efectos son signos evidentes de deterioro y de la consiguiente disminución de resistencia del soporte.

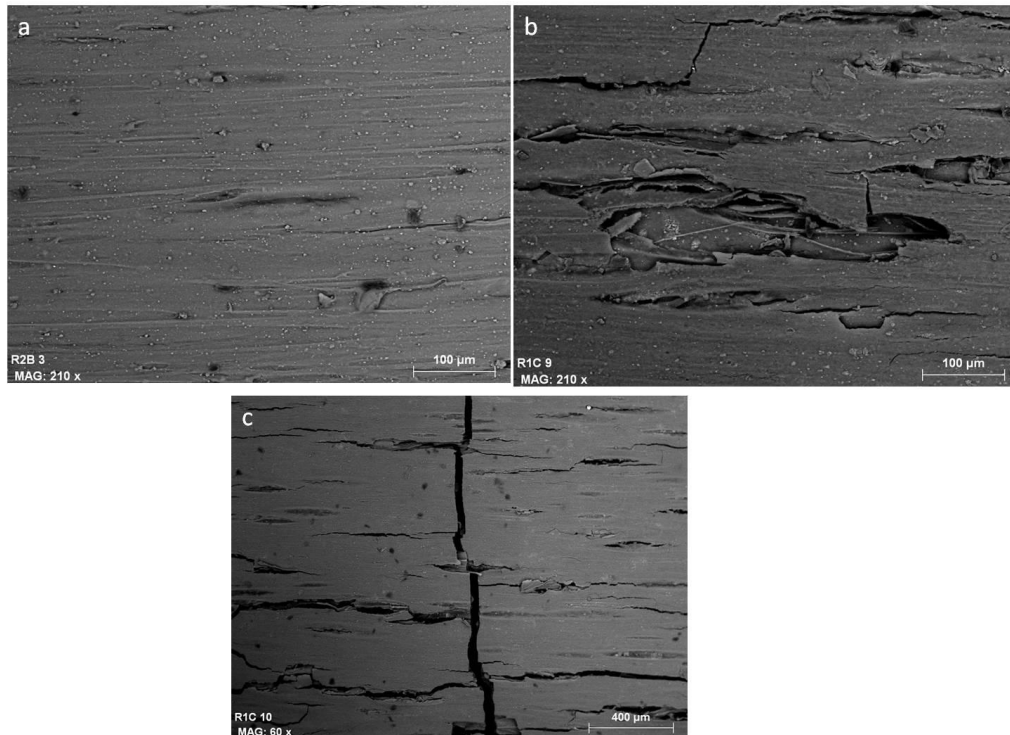


Fig. VII.53 Imágenes SEM(SE) de la superficie lisa de Forex®.a) material sin envejecer , b) y c) material envejecido (arcoXenon)

Sin embargo, en las imágenes obtenidas por SEM (SE) de la zona interna (que no se ha visto directamente afectada por la radiación arco-Xenon) (Fig. VII.54b), no se identifican cambios apreciables. Se observa una morfología de células cerradas y muy compactadas que se conservan sin variación con respecto a las que existen en el material sin envejecer (Fig. VII.54a). Por tanto, en los ensayos de envejecimiento realizados, la superficie lisa (externa) ha actuado como protección del núcleo interno del material.

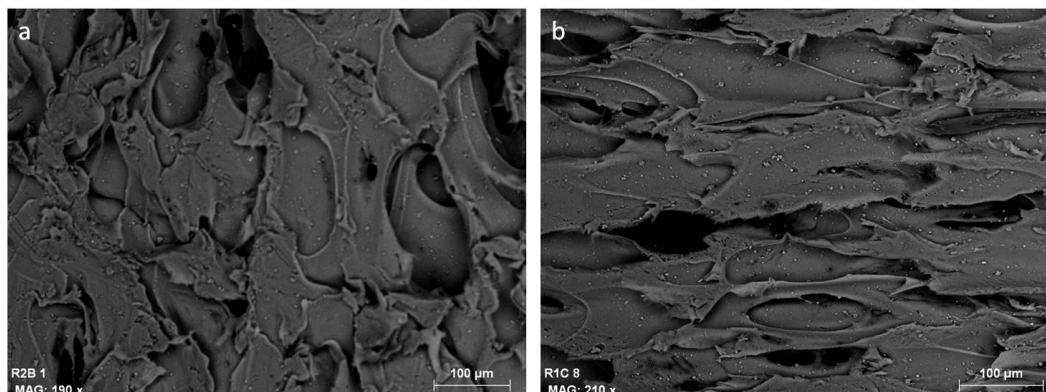


Fig. VII.54. Imágenes SEM(SE) del núcleo interno (espumado) de Forex®: a) material sin envejecer, b) material envejecido (arco-Xenon)

VII. 3. CARTONES PLUMA

De manera similar al resto de materiales se realizó el envejecimiento con control de variables lumínicas sobre dos tipos de cartones pluma. Concretamente, los datos que se presentan son los que corresponden al estudio de un cartón pluma (designado como cartón pluma neutro, Fomecor®) con núcleo espumado de poliestireno (PS) y cartulina externa de pasta celulósica química y carga de calcita (CaCO_3); el segundo cartón pluma (suministrado por la casa comercial “La Riva”) presenta el mismo tipo de núcleo espumado (PS), pero con una cartulina externa constituida por pasta mecánica o semi-química (celulosa y lignina) y carga de calcita .

En cuanto al cartón pluma neutro, Fomecor® además de ensayos de envejecimiento bajo radiación arco-Xenon, también se realizaron ensayos de envejecimiento artificial acelerado bajo la acción de radiación UV. Estas condiciones de envejecimiento, son más agresivas, pero igualmente dan una idea del comportamiento del material a largo plazo y permiten predecir su degradación. Los resultados que se describen en los siguientes párrafos corresponden a los obtenidos en estas condiciones [SAN ANDRÉS ET AL., 2010].

Como ya se ha descrito en el Capítulo VI (apartado VI.4) el cartón pluma es un material compuesto multicapa (Véase Fig. VI.109). El cartón pluma analizado tiene un grosor aproximado de 5 mm. Está constituido por un núcleo interno espumado recubierto por ambos lados con una cartulina satinada de color blanco. La elaboración de muestras de este cartón pluma se ha realizado cortando cuatro fragmentos de 7x20cm. Dos de ellos corresponden a la muestra de cartulina externa (Fig. VII.55a) y

los otros dos a la muestra de núcleo espumado (Fig. VII.55b). Para obtener estos últimos se ha retirado con un bisturí la capa exterior de cartulina. Ambas muestras, cara externa y núcleo espumado, han sido sometidas a la acción de la radiación UV a intervalos de 24, 48, 72, 96, 216, 352, 432 y 528 horas. En cada uno de estos intervalos de tiempo y sobre un área de 3x7cm (área marcada en la figura VII.64) se han realizado medidas colorimétricas y análisis por espectroscopía FTIR-ATR. Tanto la cartulina como el núcleo espumado fueron previamente analizados mediante esta misma técnica espectroscópica con el fin de identificar sus componentes; igualmente sobre su superficie se realizaron las correspondientes medidas colorimétricas.

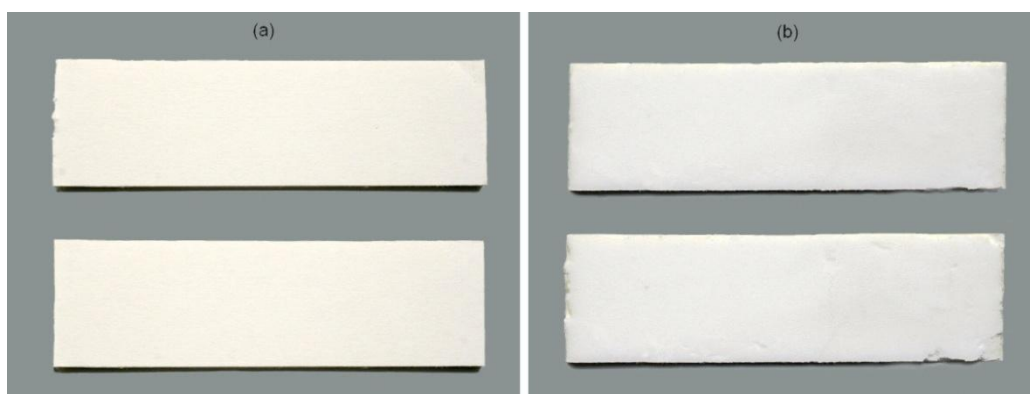


Fig. VII.55. Muestras de cartón pluma: (a) cartulina externa; (b) núcleo interno espumado, después de retirar la cartulina externa

Los resultados correspondientes a los análisis por espectroscopía FTIR-ATR realizados sobre la cartulina externa y el núcleo espumado de PS, sin envejecer, han sido discutidos en el Capítulo VI (apartado VI.4.1) y se recogen en la Tabla VI.48 y Fig. VI.115. En lo que respecta a sus valores cromáticos (Tabla VII.26), éstos son: cartulina externa ($L^*=94,29\pm0,06$; $a^*=-0,03\pm0,03$; $b^*=7,61\pm0,03$) y núcleo espumado de poli(estireno) (EPS) ($L^*=85,60\pm0,97$; $a^*=0,94\pm0,10$; $b^*=2,80\pm0,32$). Por tanto, ambas muestras de referencia presentan una tonalidad blanca de elevada claridad.

Los espectros FTIR-ATR realizados sobre la cartulina externa tras su envejecimiento, son idénticos al que corresponde al material sin envejecer (referencia 0h) (Fig. VII.56), de lo que se puede deducir que su composición original no ha experimentado modificaciones.

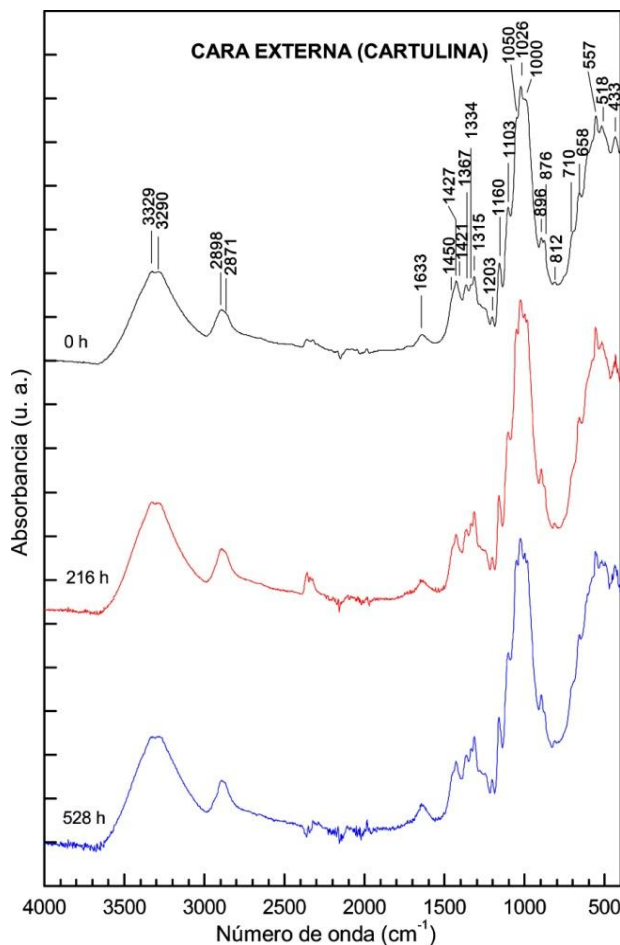


Fig. VII.56. Cartón pluma neutro. Espectros FTIR-ATR de la evolución de la cara externa con el envejecimiento (UV) y comparación con el espectro de la muestra sin envejecer (0h)

Con respecto al cálculo de la variación de color, cabe decir que en este material se ha utilizado la ecuación avanzada recomendada por CIE. CIEDE 2000 (Ec. V.7). Los valores cromáticos apenas experimentan variaciones finales significativas, puesto que después de 528h de envejecimiento UV, la diferencia de color ($\Delta E_{00} = 0,47 \pm 0,20$) se encuentra en torno al umbral perceptible a simple vista. No obstante hay que indicar que es en la etapa inicial de envejecimiento (24h) donde se produce mayor variación ($\Delta E_{00} = 1,54 \pm 0,03$). Sin embargo, en las etapas sucesivas esta variación tiende a disminuir (Tabla VII. 26 y Fig.VII.57a). Este comportamiento cromático se conoce como blanqueo, y es observado en soportes celulósicos con un bajo contenido en lignina o un pH básico, cuando son sometidos a la acción de la radiación visible y UV [LEE. ET AL., 1989].

Por lo tanto, a partir del conjunto de los resultados obtenidos, se deduce que la cartulina externa del cartón pluma estudiado, presenta un buen comportamiento con el envejecimiento UV; su composición química inicial no experimenta variación apreciable y los cambios de color no son significativos.

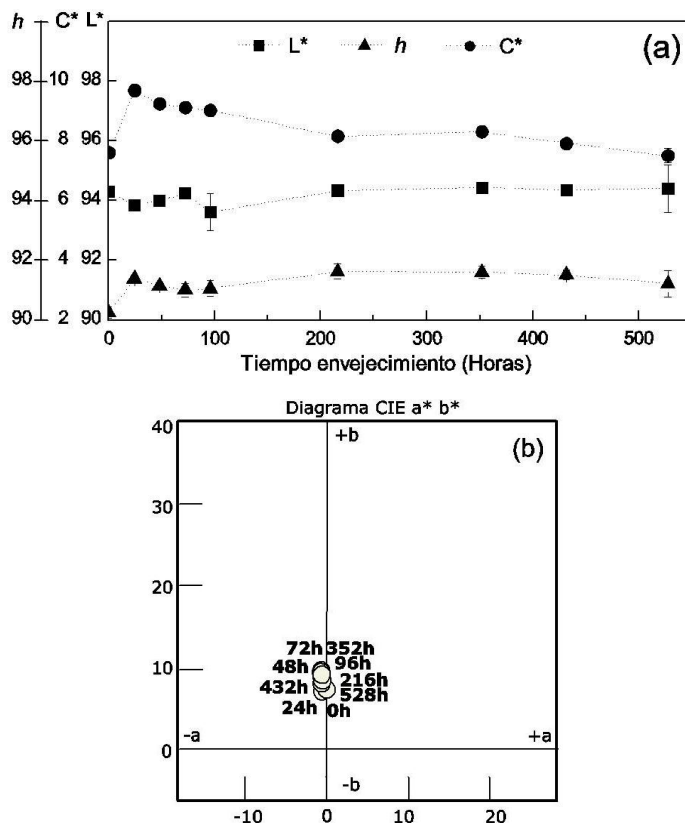


Fig. VII.57. Cartón pluma neutro. Evolución cromática con el envejecimiento UV de la cara externa: a) Variación de la claridad, croma y ángulo de tono, b) Diagrama CIEa*b*

En lo que respecta al núcleo espumado de poli(estireno), su comportamiento respecto al envejecimiento UV es muy diferente al descrito para la cartulina externa, puesto que experimenta importantes cambios que se ponen de manifiesto en los espectros FTIR-ATR y en los valores cromáticos.

En los espectros FTIR-ATR (Fig. VII.58) se observa la aparición de una banda ancha y muy intensa en la región de vibración de tensión del grupo carbonilo ($>C=O$) ($1750-1705\text{cm}^{-1}$) (Fig. VII.59a) y un aumento de la intensidad de las bandas correspondientes a la región del grupo hidroxilo (OH) ($3000-3500\text{cm}^{-1}$) (Fig. VII. 59b). También se aprecian modificaciones en la región de la huella dactilar ($1300-900\text{cm}^{-1}$).

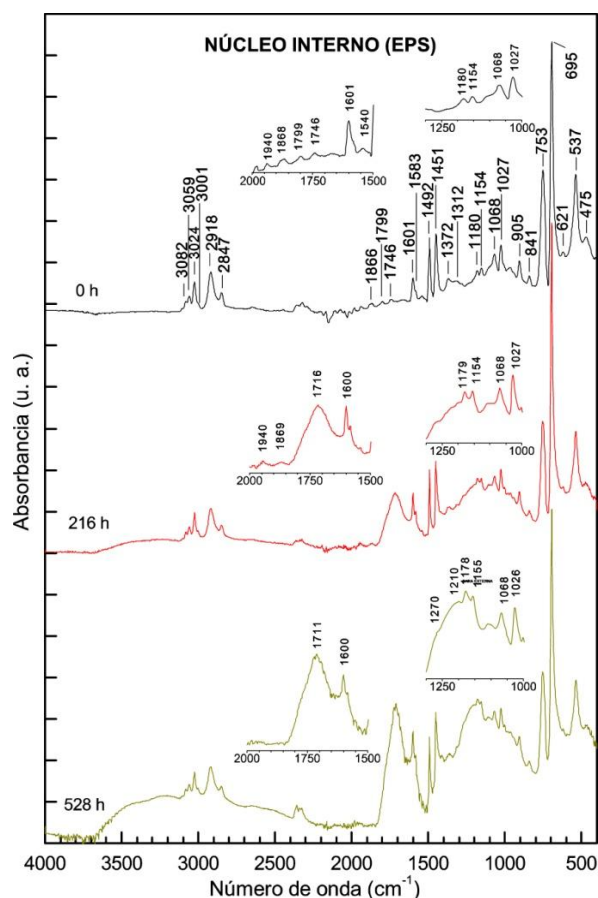


Fig. VII.58. Cartón pluma neutro. Espectros FTIR-ATR del núcleo interno de poli(estireno) expandido (EPS) antes y después de su envejecimiento (UV)

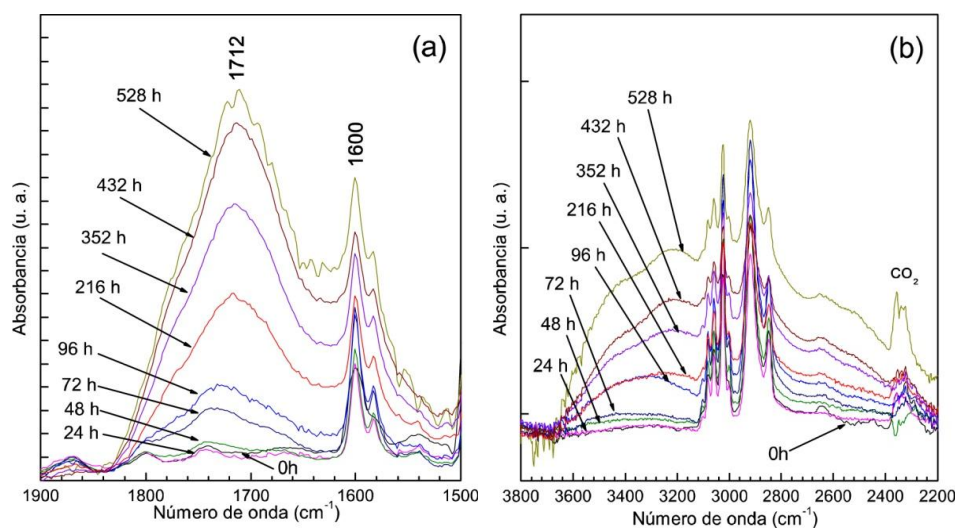


Fig. VII.59. Cartón pluma neutro. Detalle de espectros FTIR-ATR del núcleo interno de poli(estireno): a) rango $1900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (grupo carbonilo), b) rango $3800\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ (grupo hidroxilo)

Estos resultados confirman que el núcleo de PS experimenta importantes cambios químicos, que dan lugar a la formación de compuestos oxigenados, especialmente carboxilados ($>C=O$) y también hidroperóxidos ($-COOH$); estos compuestos son inestables y evolucionan a otros productos de oxidación, entre los que destacan cetonas (especialmente cetonas alifáticas). La formación de éstas va asociada a la aparición de una banda de absorción en la región del grupo carbonilo *ca.* 1720 cm^{-1} , cuya intensidad aumenta con el tiempo de envejecimiento [GEUSKENS ET AL., 1978] y, además, está relacionada con el amarilleamiento de este material.

En la figura VII.60 se muestra el resultado de aplicar la técnica matemática de la deconvolución a la ancha banda que aparece en la región del grupo carbonilo; de esta forma ha sido posible detectar las distintas bandas superpuestas que han sido asignadas a peroxiesteres (*ca.* 1777 cm^{-1}), esterinsaturados, cetonas (*ca.* 1719 cm^{-1}) y polienos e insaturaciones de final de cadena (*ca.* 1655 cm^{-1}).

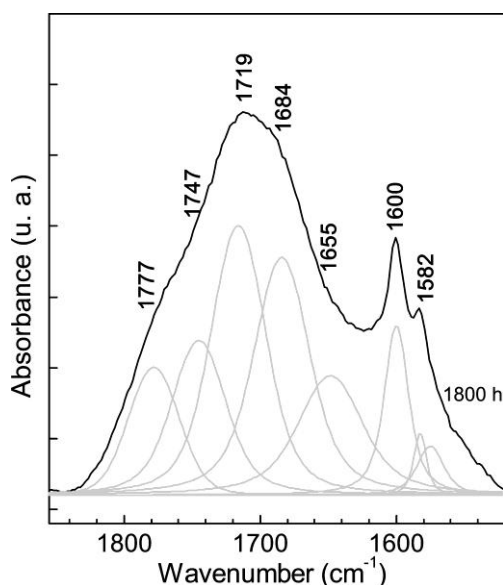


Fig. VII.60. Cartón pluma. Detalle espectro FTIR-ATR núcleo interno espumado (PS) envejecido (UV). Deconvolución de la banda que aparece en la región del grupo carbonilo

La fotooxidación del poliestireno ha sido ampliamente estudiada en el contexto de la ciencia de los polímeros [RANBY B, 1980; KUZINA SI, 1998, 2001, SOUSA AR, 2006], habiéndose constatado que sufre una degradación significativa bajo la acción de la radiación ultravioleta en presencia de oxígeno. La fotooxidación provoca cambios en la estructura molecular de los polímeros mediante la generación de grupos químicos como carbonilo e hidroperóxidos y la reducción de la masa molecular. Los grupos hidroperóxidos actúan como receptores de energía y se descomponen en los radicales

libres que inician la fotooxidación. Los hidroperóxidos se detectan en el espectro FTIR-ATR en la región de $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$.

En la figura VII.61 se muestran las etapas por las que transcurre la formación de compuestos cetónicos. Los radicales peróxidos se forman bajo la presencia de luz y O_2 (pasos 1 y 2). Estos radicales reaccionan con las moléculas de PS y se forman hidroperóxidos (paso 3). La acumulación de los grupos hidroperóxido es importante, pero debido a su inestabilidad, muchos de ellos experimentan una fotodescomposición formando radicales alcoxi (paso 4) que, finalmente se transformarán en compuestos con grupos carbonilo (paso 5), la mayoría cetonas.

Estas cetonas pueden ser alifáticas (paso 5a) o cetonas, tipo acetofenona, ($> \text{C} = \text{O}$ unido directamente al grupo fenilo) (paso 5b). Además, dependiendo del punto de iniciación de la fotooxidación, las cetonas alifáticas pueden ser de dos tipos: cetonas que provienen del átomo de carbono terciario, como inicio de reacción (paso 5a), o de un átomo de carbono secundario de la cadena principal del poli(estireno).

CAPITULO VII. COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES INVESTIGADOS.
RESULTADOS EXPERIMENTALES

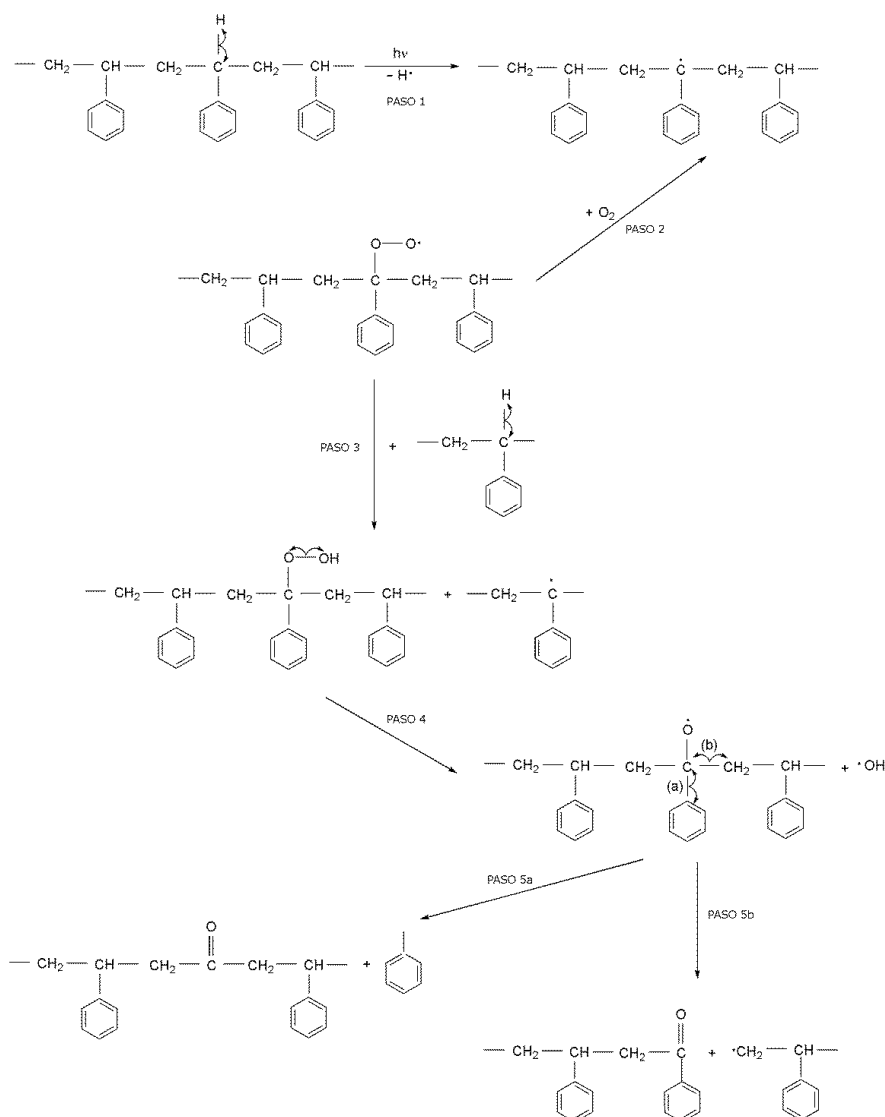


Fig. VII.61. Mecanismo de degradación propuesto para el poli (estireno). Formación de compuestos cetónicos

Las cetonas alifáticas iniciadas en C secundario pueden evolucionar a través de reacciones de escisión de cadena, siguiendo mecanismos Norrish tipo I (Fig. VII.62) y produciendo un peroxiéster (paso 2); por último el peroxiéster puede evolucionar a la formación de un poliéter y CO_2 (paso 3).

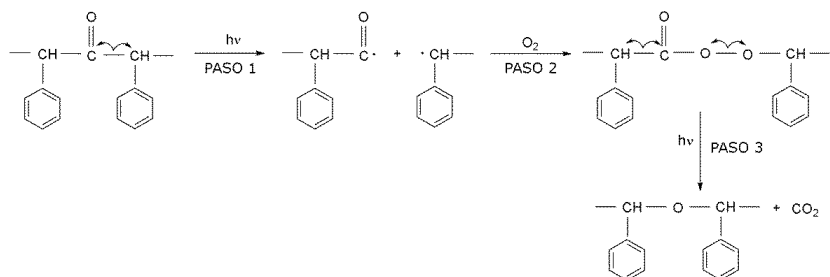


Fig. VII.62. Evolución de cetonas alifáticas formadas en la degradación de poli(estireno). Reacción Norrish tipo I

Otras reacciones muy importantes están relacionadas con la escisión de la cadena y la formación de compuestos insaturados (Fig. VII.63). El mecanismo propuesto implica la descomposición de un grupo hidroperóxido terciario con eliminación de agua y la formación de compuestos insaturados en los extremos de cadena (paso 1). Asimismo, la formación de polienos, a partir de extremos de cadena insaturados, se produce a través de la excitación por transferencia de energía de los grupos fenilo de poliestireno (mediante un mecanismo molecular que produce un dieno conjugado) (paso 2).

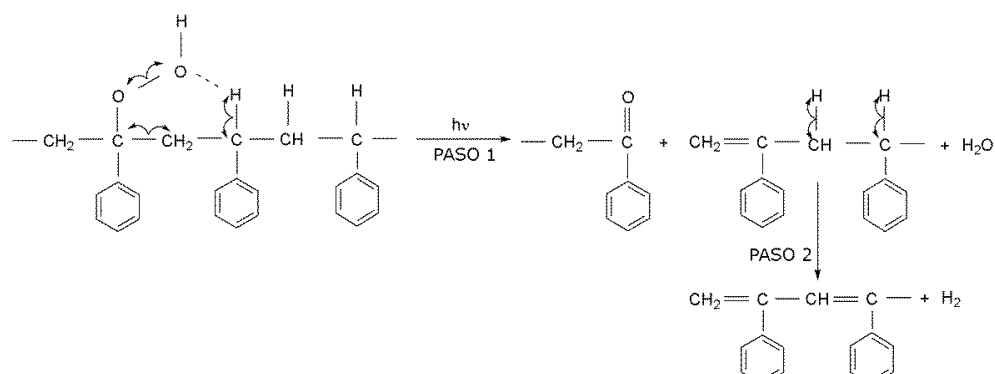


Fig. VII.63. Mecanismo de formación de compuestos insaturados.

Estas importantes modificaciones químicas van acompañadas de una significativa variación de las características cromáticas iniciales del EPS, que son evidentes desde las primeras etapas de envejecimiento y que han sido cuantificadas mediante las correspondientes medidas colorimétricas (Tabla VII.26).

Tabla VII.26. Cartón pluma neutro. Coordenadas de color L*, a*, b* y diferencias de color (ΔE_{00}) de las muestras estudiadas (cartulina externa y núcleo interno de EPS)

	Tiempo Envejecimiento	L*	a*	b*	ΔE_{00}
Cartulina externa	Ref. (0 h)	94,29 \pm 0,06	-0,03 \pm 0,03	7,61 \pm 0,03	-
	24 h.	93,83 \pm 0,10	-0,23 \pm 0,02	9,67 \pm 0,05	1,54 \pm 0,03
	48 h.	94,00 \pm 0,07	-0,18 \pm 0,01	9,21 \pm 0,03	1,19 \pm 0,02
	72 h.	94,22 \pm 0,09	-0,16 \pm 0,04	9,10 \pm 0,15	1,09 \pm 0,12
	96 h.	93,61 \pm 0,63	-0,17 \pm 0,04	9,01 \pm 0,12	1,15 \pm 0,23
	216 h.	94,34 \pm 0,05	-0,23 \pm 0,03	8,14 \pm 0,07	0,47 \pm 0,05
	352 h.	94,43 \pm 0,07	-0,23 \pm 0,03	8,28 \pm 0,08	0,57 \pm 0,04
	432 h.	94,36 \pm 0,06	-0,21 \pm 0,02	7,92 \pm 0,11	0,34 \pm 0,05
	528 h.	94,39 \pm 0,79	-0,16 \pm 0,06	7,51 \pm 0,24	0,47 \pm 0,20
Núcleo espumado	Ref. (0 h)	85,60 \pm 0,97	0,94 \pm 0,10	2,80 \pm 0,32	-
	24 h.	84,97 \pm 0,47	0,34 \pm 0,05	6,64 \pm 0,15	3,39 \pm 0,12
	48 h.	84,83 \pm 0,39	-0,58 \pm 0,07	10,99 \pm 0,31	6,71 \pm 0,22
	72 h.	83,88 \pm 0,44	-0,96 \pm 0,07	15,38 \pm 0,12	9,44 \pm 0,08
	96 h.	83,51 \pm 0,41	-1,08 \pm 0,09	18,97 \pm 0,41	11,35 \pm 0,21
	216 h.	81,04 \pm 0,39	-0,35 \pm 0,15	28,52 \pm 0,70	15,62 \pm 0,30
	352 h.	78,87 \pm 0,47	1,18 \pm 0,24	32,53 \pm 1,70	17,29 \pm 0,65
	432 h.	79,39 \pm 0,78	1,27 \pm 0,18	34,33 \pm 0,68	17,81 \pm 0,29
	528 h.	77,79 \pm 0,53	2,34 \pm 0,33	37,69 \pm 1,59	19,10 \pm 0,49

En cuanto a las variaciones cromáticas, éstas son importantes desde las primeras etapas de envejecimiento (24h) ($\Delta E_{00} = 3,39 \pm 0,12$) y tienden a aumentar progresivamente hasta la etapa de 216h en la que tiende a hacerlo de forma menos acusada, alcanzando una variación final de ($\Delta E_{00} = 19,10 \pm 0,49$).

En la Figura VII 64 y Figura VII 65 se observa el amarilleamiento sufrido por el material que, además, va acompañado de una pérdida de transparencia y de una degradación mecánica que se pone de manifiesto en forma de pulverulencia.



Fig. VI.2 64. Imagen del incremento del amarilleamiento con el tiempo de envejecimiento (UV) del núcleo interno de poli(estireno)

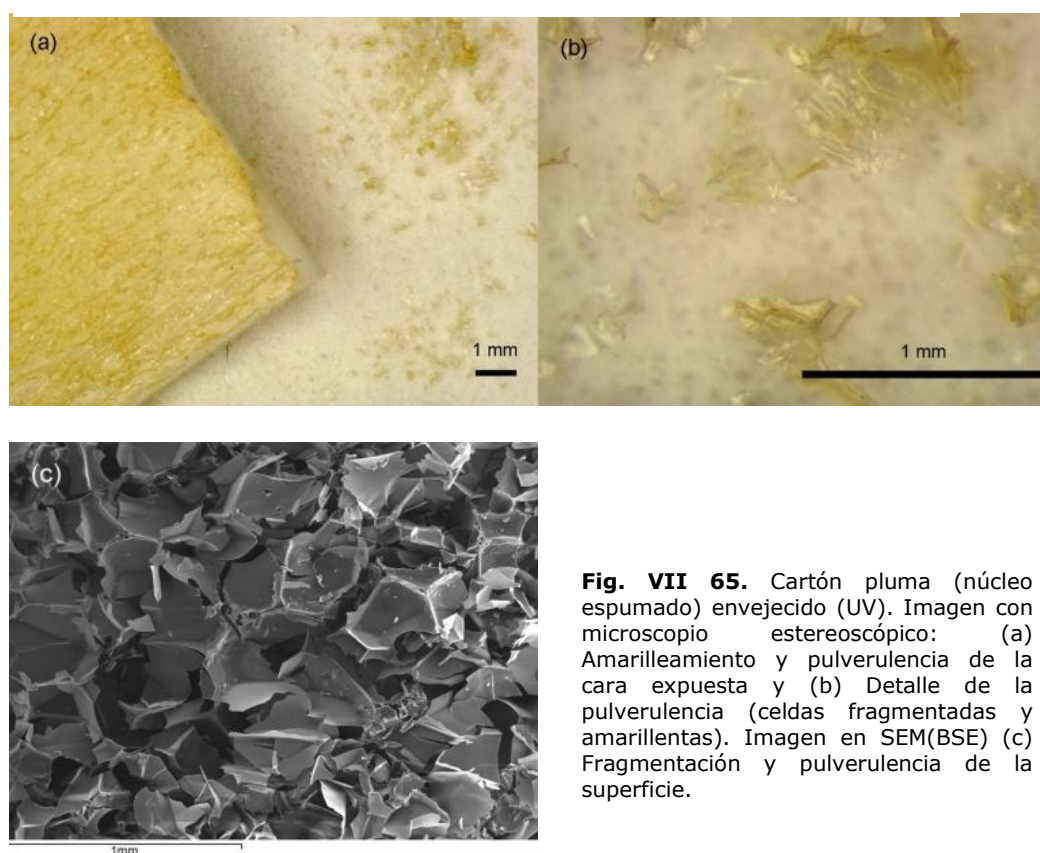


Fig. VII 65. Cartón pluma (núcleo espumado) envejecido (UV). Imagen con microscopio estereoscópico: (a) Amarilleamiento y pulverulencia de la cara expuesta y (b) Detalle de la pulverulencia (celdas fragmentadas y amarillentas). Imagen en SEM(BSE) (c) Fragmentación y pulverulencia de la superficie.

Para evaluar la modificación del color debida al envejecimiento, se calcula el índice de carbonilo (I_{CO}) (cociente entre el área integrada de la banda de absorción del grupo carbonilo (1719 cm^{-1}) y la banda de deformación del anillo aromático (C-H) (695 cm^{-1}) según la ecuación:

$$I_{CO} = \frac{A_{1719}}{A_{695}} (10)$$

Tanto el índice de carbonilo (I_{CO}) como las variaciones cromáticas experimentadas (ΔE_{00}) han sido relacionados con el tiempo de envejecimiento UV (Fig. VII.66a); en ambos casos, sus valores aumentan con el tiempo de envejecimiento. La evolución de este índice en relación al ΔE_{00} corresponde al trazado de una curva de regresión no lineal autorretardante (Fig. VII 66b).

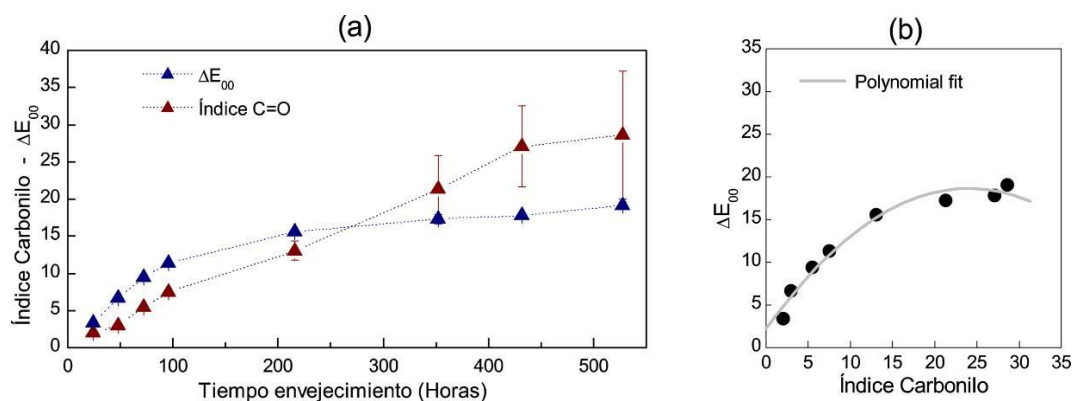


Fig. VII 66. Envejecimiento del núcleo interno de poli(estireno): a) Variación del color y del índice de carbonilo con el tiempo de envejecimiento (ΔE_{00} , I_{CO} vs $t_{\text{envejecimiento}}$); b) Relación variación del color e índice de grupo carbonilo (ΔE_{00} vs I_{CO})

Como ya se ha indicado anteriormente, el amarilleamiento observado también está relacionado con la presencia de grupos vinilo y dobles enlaces conjugados, que aparecen como consecuencia de los importantes cambios químicos que experimenta el poli(estireno) al ser sometido a envejecimiento bajo la acción de la radiación.

El material investigado normalmente se encuentra en contacto directo con los objetos patrimoniales, utilizándose como soporte y protector para su exposición, traslado y almacenamiento. Los resultados obtenidos en este estudio ponen de manifiesto la inestabilidad química de uno de sus componentes (núcleo de PS), por tanto, su uso no resulta aconsejable en el contexto de la Conservación de Bienes Culturales, ya que las modificaciones químicas observadas podrían ir acompañadas de

compuestos orgánicos volátiles dañinos para los objetos con los que entran en contacto.

Como ya se ha indicado al principio de este apartado, también se ha estudiado el comportamiento de una segunda variedad de cartón pluma, suministrado por la casa comercial "La Riva", con núcleo de poli(estireno), pero cuya cartulina externa estaba constituida por papel de pasta mecánica o semiquímica (celulosa con lignina). En este caso, los ensayos de envejecimiento realizados con radiación UV sobre la cartulina externa, provocaron modificaciones importantes en sus características iniciales, observándose un acusado cambio de color (amarilleamiento). Este efecto es apreciable en el primer ciclo de envejecimiento, aunque luego no se intensifica en los ciclos posteriores, tal y como se demuestra en los resultados del análisis colorimétrico

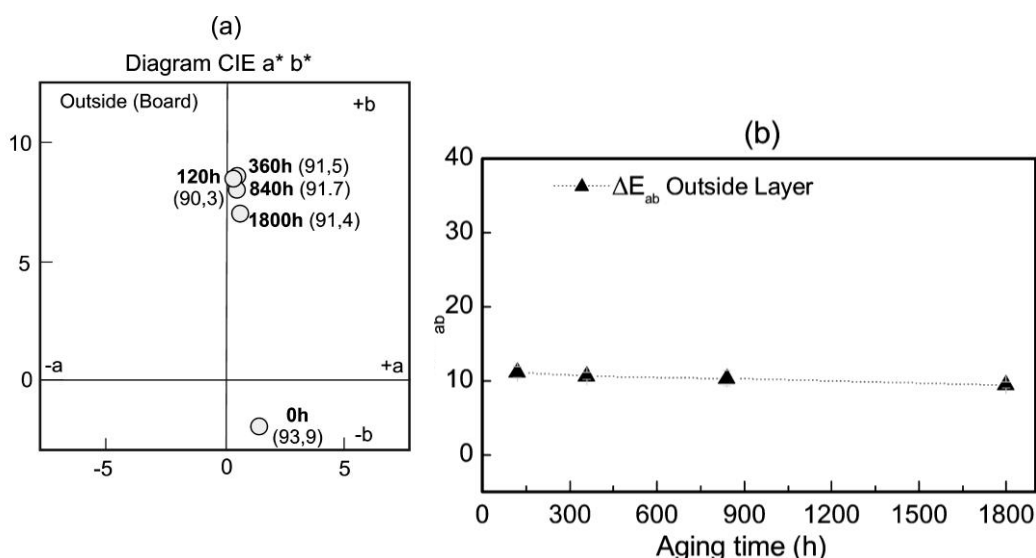


Fig. VII. 67. Lámina externa lignificada, cartón pluma. a) Diagrama CIEab. Evolución del color a distintos tiempos de envejecimiento (UV), b) Cambio de color (ΔE_{ab}) vs tiempo de envejecimiento.

El análisis por espectroscopia de FTIR-ATR (Figura VII. 68) muestra que los componentes principales de la cartulina externa son celulosa y calcita (CaCO_3); sin embargo, hay algunas bandas que podrían ser asignadas a la lignina (ca. 1594 y ca. 1508 cm^{-1}). La presencia de esta lignina sería la responsable del amarilleamiento de la cara externa de este cartón pluma.

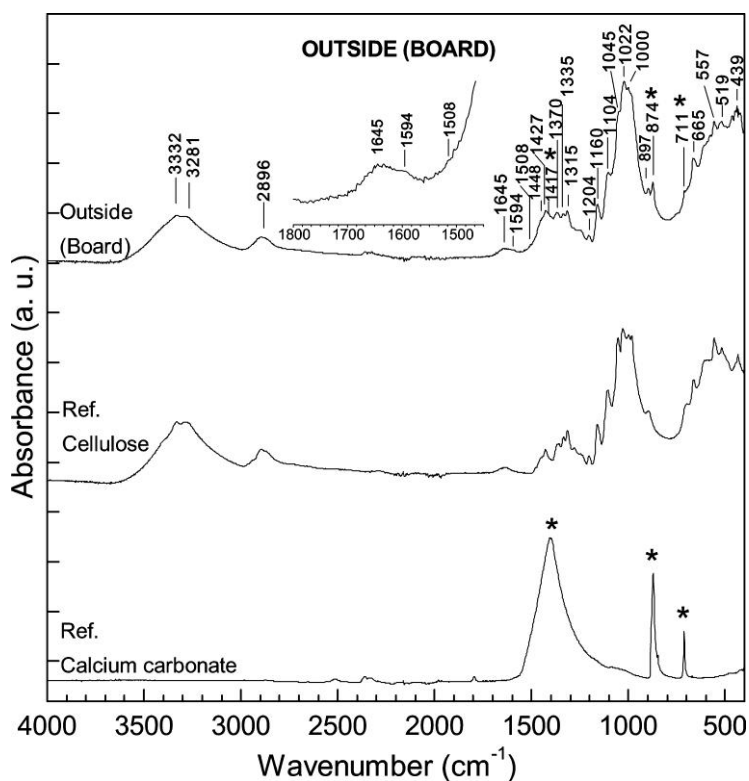


Fig. VII. 68. Espectros FTIR-ATR de: la cara externa del cartón pluma, patrón de celulosa y patrón de carbonato de calcio

Respecto a estos resultados, es bien conocido el amarilleamiento experimentado por el papel que contiene lignina, especialmente cuando es sometido a la acción de la luz. La figura VII. 69 pone de manifiesto la heterogeneidad del cartón estudiado, en cuya superficie se aprecian fibras que han experimentado un importante amarilleamiento como consecuencia de su exposición a la radiación lumínica.



Fig. VII 69. Imagen obtenida con microscopio estereoscópico. Detalle de la lamina externa del cartón pluma, dónde se observan fibras amarillentas

Con el fin de confirmar la composición de estas fibras, se realizó un análisis de micro ATR-FTIR, ya que esta técnica permite la adquisición de espectros en una posición predefinida (en este caso la fibra amarilla). Este espectro (Figura VII. 70) muestra algunas bandas que podrían ser asignadas a la lignina y que habrían aparecido como consecuencia de su degradación: banda del grupo carbonilo (C=O) correspondiente al anillo aromático (ca. 1722 cm^{-1}), banda carbonilo (C=O) asignada al anillo aromático de la cetona (ca. 1707 cm^{-1}) y las bandas correspondientes al anillo siringil¹² (ca. 1336 cm^{-1}).

También aparece una banda a ca. 1607 cm^{-1} que se asigna a la vibración del esqueleto aromático [LISPERGUER, J. ET AL, 2009, FABIYI, JS. ET AL 2007]. A partir de estos resultados, se puede concluir que la variación cromática apreciada en la cara externa del cartón pluma, es debido a la oxidación de la lignina presente en algunas fibras de la cartulina externa.

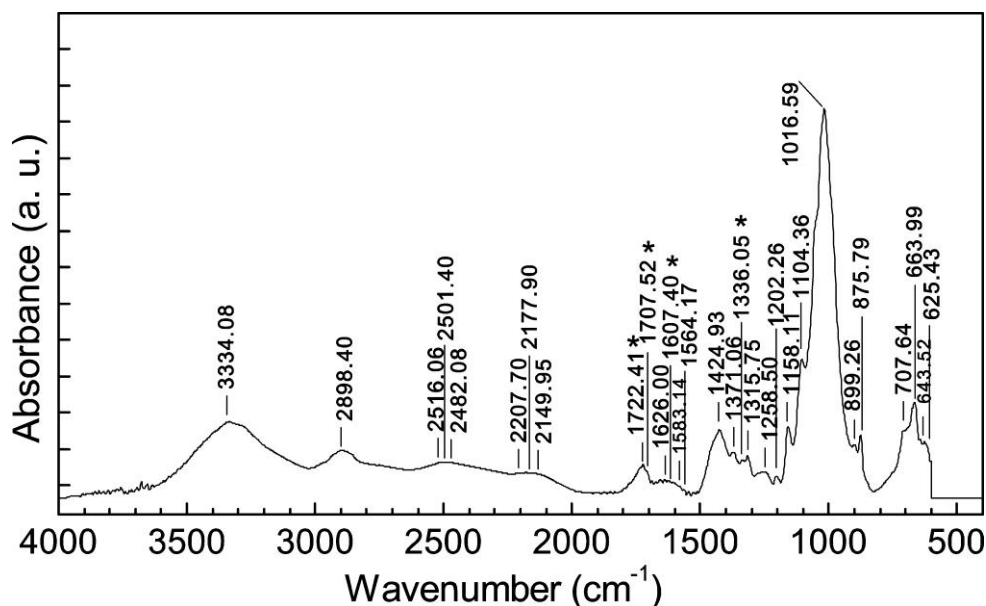


Fig. VII 70. Espectros MicroFTIR-ATR de fibra amarilla presente en la cara externa de cartón pluma. Las bandas señaladas con un asterisco son las que corresponden a los productos formados como consecuencia de la foto-oxidación de la lignina

¹² La base estructural de la lignina es el fenil-propano, teniendo enlazado al anillo bencénico un número variable de grupos hidroxílicos y metoxílicos, esos grupos hacen que el fenil propano tome la forma de radicales químicos bien definidos como el siringil-propano (dimetoxi-3-5-hidroxi-4-fenil-propano).

VII.3.1. EFECTO DE LA HUMEDAD EN EL CARTÓN PLUMA ESTÁNDAR (PUR).

Las espumas usadas tradicionalmente para aislamientos son de celda cerrada, esto es debido a su mejor disposición frente a la estanqueidad, menor absorción de agua (evita humedades) y el aporte de una mejor resistencia mecánica.

Las espumas de celda abierta tienen un menor coste de materia prima (no utilizan gases de baja conductividad térmica en su fabricación) y de puesta en marcha pues al ser menor la densidad la cantidad de producto por m² se reduce, pero pueden ocasionar problemas de aislamiento: absorción de agua y deterioro de las propiedades aislantes.[BASF, 2012]

En este caso, se debe tener en cuenta cuando el uso del cartón pluma se destina como aislante en traseras de cuadros o retablos.

Respecto al cartón pluma con núcleo de PUR, al terminar los ciclos de envejecimiento bajo acción de la humedad y temperatura y después de realizar las medidas pertinentes, las muestras de los cartones pluma se dejaron accidentalmente en el interior de la cámara en condiciones de acondicionamiento (23°C y 50% de humedad relativa). Al cabo de una semana se observa que en todas las muestras se había producido un crecimiento de hongos. La sección de biodeterioro del IPCE realiza el análisis de esos hongos¹³ y a continuación se exponen los resultados.

Se realizan dos tipos de cultivo, uno de cultivo directo de las muestras contaminadas en placa con la finalidad de observar la capacidad de los hongos de expandir su micelio sobre el sustrato y otro cultivo con toma de muestra y dilución previa para comparar si hay crecimiento diferencial entre un medio de cultivo y otro. Los medios utilizados fueron TSA (medio de cultivo general para microorganismos) y medio Sabouraud (medio de cultivo específico para hongos).

Transcurrido el tiempo de cultivo se produjo un crecimiento de tres micelios distintos: uno blanco, otro amarillento y otro verdoso en todas las placas sembradas (Figura VII. 71). Tras este cultivo inicial se procedió a realizar cultivos puros con la finalidad de obtener los micelios y proceder a su identificación mediante microscopía óptica.

¹³ Informe del Área de laboratorios Sección de biodeterioro del IPCE: "Análisis de hongos crecidos en la cámara de envejecimiento de materiales", solicitado por Marisa Gómez, realizado por Luis Marco Roig, equipo de trabajo: Julia Montero Delgado, Luis Marco Roig y Supervisión: Dra. Irene Arroyo Marcos. Fecha: 21 de noviembre de 2011.

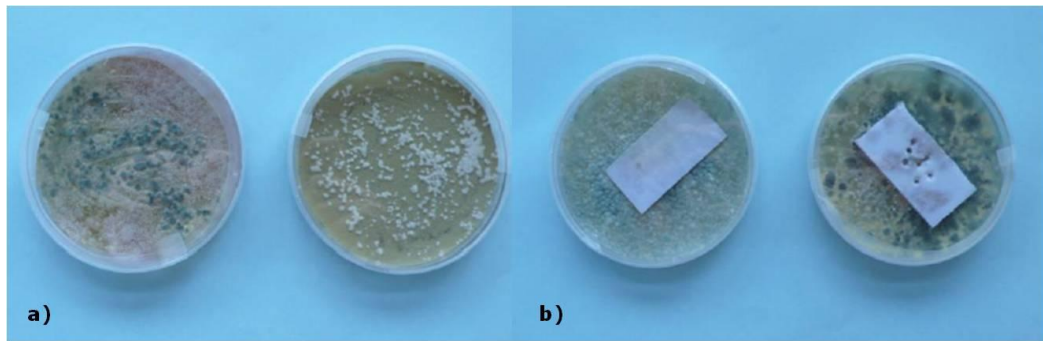


Fig. VII 71. Análisis microbiológico de hongos. a) Crecimiento fúngico observado en placas Petri a partir de dilución. b) Crecimiento fúngico observado en placas Petri a partir de las muestras de cartón pluma.

Por sus características morfológicas es posible que se trate de miembros pertenecientes a los géneros *Aspergillus* y *Penicillium*. Ambos géneros se encuentran formando parte de la contaminación ambiental habitual. Por tanto, es lógico pensar que se ha favorecido el crecimiento de los micelios fúngicos sobre el cartón pluma debido a las condiciones de temperatura, humedad y falta de ventilación en el interior de la cámara.

Estas condiciones de análisis no han sido controladas intencionadamente, por lo que no se puede decir que se ha hecho un análisis desde el punto de vista del biodeterioro. Sin embargo considerando los parámetros ambientales que el cartón pluma pueda soportar en un espacio expositivo y teniendo en cuenta que uno de sus usos es como protector de la parte posterior de los lienzos, cortando el cartón pluma y sujetándolo al reverso del cuadro mediante las pletinas que unen el lienzo al marco (Fig.VI. 111), cabe decir que es importante, que exista una distancia de varios cm entre el lienzo y el bastidor con el objeto de dejar una capa intermedia de aireación, y por tanto ,evitar condiciones de condensación que favorecen el crecimiento de hongos y el contacto directo con la obra. En algunos casos esta condición de crecimiento biológico será determinante en el uso del material.

CAPÍTULO VIII
CASOS DE ESTUDIO

VIII.1. INTRODUCCIÓN

Durante el desarrollo de esta Tesis, y a propuesta de diferentes instituciones, empresas e investigadores, se ha ido planteando la necesidad de abordar el estudio de diferentes materiales con distintos usos en Conservación y Restauración del Patrimonio. Los objetivos de estos estudios han sido adaptados a la demanda de los solicitantes, no obstante, en todos los casos se ha puesto de manifiesto la importancia de establecer un protocolo de trabajo adecuado al estudio de materiales poliméricos, tanto en lo que respecta a su identificación, como en lo relativo al conocimiento de su comportamiento a largo plazo.

Dentro de este contexto, además de los materiales recogidos en los Capítulos VI y VII, se han investigado diferentes tipos de gomas de borrar, una espuma de poliuretano (PUR), espumas de poli(etilen-acetato de vinilo) (EVA) y, además, se ha abordado el estudio comparativo de materiales que tienen el mismo uso práctico en tareas de conservación preventiva, pero que son suministrados por diferentes casas comerciales y bajo distintas denominaciones.

Por tanto, en este Capítulo se expondrán los resultados correspondientes a estos últimos casos de estudio abordados. No obstante, hay que señalar que los resultados que aquí se presentan constituyen el inicio de líneas de investigación futuras.

VIII.2. CASOS DE ESTUDIO

Antes de proceder a la explicación de los estudios realizados, en los siguientes párrafos se explican algunas cuestiones generales de los materiales estudiados.

- Gomas de borrar: se plantea su caracterización como etapa previa a la evaluación de su idoneidad como material utilizado en Conservación-Restauración, principalmente en tratamientos de limpieza de documento gráfico.
- Espumas de poliuretano (PUR): la búsqueda de métodos alternativos a la limpieza acuosa en los tratamientos de Conservación-Restauración de materiales textiles, lleva a la propuesta de empleo de otros materiales que no han sido desarrollado para estos usos. Por tanto, es conveniente estudiar la compatibilidad de estas espumas con los tejidos con los que van a entrar en contacto y, como fase previa, es necesario conocer su composición química.
- Espumas de poli(etilen-acetato de vinilo) (EVA): se trata de materiales espumados utilizados como soporte en Conservación-Restauración. Se comercializan en distintos colores (azul y negro) y, en este caso, se pretende evaluar si presentan diferencias respecto a su comportamiento con el envejecimiento
- A petición de un proveedor de materiales para Conservación-Restauración, se ha realizado un estudio comparativo de algunos productos (láminas y espumas) que se comercializan bajo diferentes marcas o denominaciones comerciales, pero que tienen la misma función.

VIII.2.1. GOMAS DE BORRAR

Fruto de la metodología de investigación desarrollada en esta Tesis ha surgido el planteamiento de diferentes líneas de trabajo que serán abordadas en trabajos futuros. Una de ellas se refiere al estudio de gomas de borrar que actualmente existen en el mercado y que son utilizadas en el ámbito artístico y en el de la Conservación y Restauración del Patrimonio. Como fase previa, en este apartado se hace una breve revisión de su composición, tipos, características y usos. Como ejemplos, se recogen los resultados obtenidos del análisis de tres gomas de borrar actualmente comercializadas y que son muy utilizadas en el ámbito artístico.

En primer lugar conviene recordar que el uso de las gomas de borrar se implanta en el siglo XIX, pero ya en el año 1770 Joseph Priestly hace referencia a la existencia de una sustancia muy apropiada para eliminar del papel las marcas del lápiz

negro de plomo.¹ Edward Nairne fue el primero que comercializó las gomas de caucho pero tenían el problema de pudrirse. Por tanto, hay que esperar al descubrimiento del proceso de vulcanización para que este tipo de material empiece a ser utilizado de forma habitual. Las primeras fábricas de gomas de caucho natural aparecen a finales del siglo XIX en Estados Unidos y en Alemania².

Actualmente se fabrican a partir de materiales muy diferentes y, en consecuencia, existen en el mercado muchos tipos de gomas de borrar, cada una de ellas con unas características concretas y un uso específico o idóneo. Una amplia variedad de las mismas ha sido utilizada en tratamientos de limpieza de obras patrimoniales³ [EASTABROOK, 1989; DAUDIN-SCHOTTE, VAN KEULEN, 2014]. Esta diversidad viene determinada por su composición química, a partir de la cual se pueden establecer tres grandes categorías de gomas de borrar: de poli(cloruro de vinilo) (PVC), de caucho facticio y de caucho natural o sintético.⁴ En la figura VIII.1 se muestran algunos ejemplos de estos tipos de gomas.

Las gomas de borrar basadas en PVC o gomas vinílicas. Pueden comercializarse en bloque o en polvo. Además del PVC contienen plastificantes, a base de ftalatos, y carbonato cálcico. Actualmente no se recomienda su uso, debido al riesgo de exudación de los ftalatos⁵.

Las gomas de caucho facticio o de aceite vegetal vulcanizado, como su nombre indica están compuestas de aceite vegetal vulcanizado con azufre o con cloruro de azufre (S_2Cl_2). Este proceso provoca el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. A mayor grado de entrecruzamiento, mayor será la dureza de la goma.

Las gomas de caucho, bien sea natural o sintético, son las típicamente conocidas como gomas de masilla. Se preparan combinando caucho natural o sintético, aceite vegetal vulcanizado, aceites minerales, carbonato cálcico y dióxido de titanio,

¹ Este comentario aparece como nota a pie en la publicación de J. Priestly, *A Familiar Introduction to the Theory and Practice of Perspective* [Priestly, 1770: XV] y el material al que está haciendo referencia es el caucho natural.

² Para más información se puede consultar: <http://www.madehow.com/Volume-5/Eraser.html> (Acceso on line 24/06/2015).

³ [Cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/.../14_surface-cleaning.pdf](http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/.../14_surface-cleaning.pdf) (Acceso on line 07/06/2015).

⁴ Esta clasificación es muy simple. En realidad la variedad de polímeros que pueden ser utilizados en la fabricación de gomas de borrar es muy amplia, pudiendo utilizarse diferentes tipos de polímeros vinílicos (resinas de acetato de vinilo, copolímero etil-vil acetato, estireno, copolímeros estireno-etileno, butileno-estireno, entre otros) [WEISSMANN, ET AL., 1989; LEIDNER ET AL., 2002; YAMADA, 2009; CHENG, 2006].

⁵ Esta particularidad debe ser considerada cuando la goma va a ser utilizada en trabajos de restauración.

entre otros componentes. Una vez preparada la mezcla, ésta es amasada y vulcanizada.



Fig. VIII.1. Diferentes tipos de gomas de borrar: Mars Plastic: goma vinílica o de PVC [Imagen tomada de <http://www.nordisco.com/assets/item/large/staedtler-mars-plastic-eraser-52650.jpg>]; Art Gum: goma facticio [Imagen tomada de https://kingsframingandartgallery.com/store/index.php?main_page=index&cPath=553_143]; Pink Pearl 101: goma facticio [Imagen tomada de https://davinciartistsupply.com/shop/product_info.php?products_id=102796].; Kneaded Rubber: goma de masilla. [Imagen tomada de http://cdn1.cheapjoes.com/806878/magento/media/catalog/product/cache/1/image/450x/9df78eab33525d08d6e5fb8d27136e95/g/1/g139_1.jpg] (Acceso on line 7/06/2015)

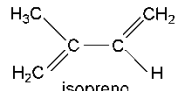
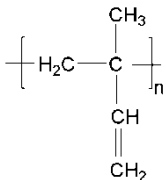
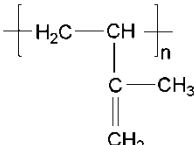
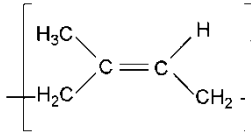
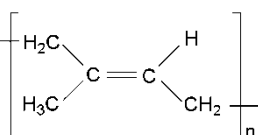
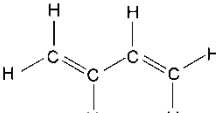
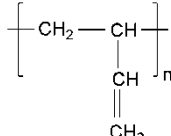
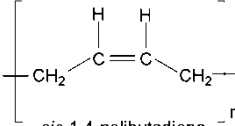
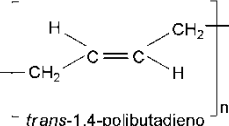
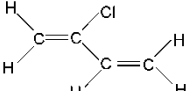
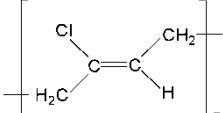
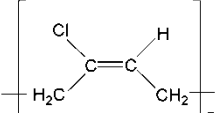
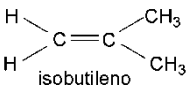
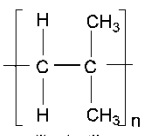
Por tanto, la composición básica de las gomas de borrar es una matriz polimérica a la que se adicionan otros componentes, tales como cargas de relleno y aditivos que mejoran sus propiedades termoplásticas, resistencia, comportamiento al deslizamiento, dureza y las propias características del proceso de borrado. Las principales cargas de relleno son: carbonato cálcico, caolín, talco, vidrio y cuarzo; otros aditivos son los colorantes, añadidos para teñir la goma de borrar como, por ejemplo, el dióxido de titanio. Como complemento y para mejorar las propiedades deslizantes de la goma se puede añadir un aceite vegetal vulcanizado (con azufre).

El caucho sintético utilizado en la fabricación de gomas se obtiene a partir de la polimerización de una variedad de monómeros tales como: isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 1,3-butadieno, cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno), e isobutileno (metilpropeno).

Estos monómeros se someten a un proceso de polimerización o copolimerización en bloque. La masa así obtenida se prensa y lamina mediante su procesado en rodillos calientes; durante este tratamiento se mezcla con diferentes sustancias, tales como azufre (agente de curado), aceleradores y colorantes. Finalmente se añade aceite vegetal vulcanizado y otras cargas como, por ejemplo,

carbonato cálcico y piedra pómez. Las proporciones de estos materiales varían según las propiedades físicas, mecánicas, y químicas deseadas para el producto final, pero habitualmente el copolímero se encuentra en un porcentaje del 15 al 25% mientras que los materiales de relleno, como el carbonato cálcico, se encuentra entre un 30-70% [PELIKAN, 1995]. El éxito de la polimerización de los cauchos sintéticos radica en controlar la proporción de dobles enlaces *cis* y *trans*. En la Tabla VIII.1 se muestran las estructuras de los monómeros de partida y los posibles polímeros formados.

Tabla VIII.1. Estructura química de monómeros y polímeros de caucho sintético

Monómero	Posibles polímeros
 <p>isopreno (2-metil-1,3-butadieno)</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div>  <p>1,2-poliisopreno</p> </div> <div>  <p>3,4-poliisopreno</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div>  <p><i>cis</i>-1,4-poliisopreno</p> </div> <div>  <p><i>trans</i>-1,4-poliisopreno</p> </div> </div>
 <p>1,3-butadieno</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div>  <p>1,2-polibutadieno</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div>  <p><i>cis</i>-1,4-polibutadieno</p> </div> <div>  <p><i>trans</i>-1,4-polibutadieno</p> </div> </div>
 <p>cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno)</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div>  <p><i>cis</i>-1,4-policloropreno</p> </div> <div>  <p><i>trans</i>-1,4-policloropreno</p> </div> </div>
 <p>isobutileno (2-metil-propeno)</p>	 <p>poliisobutileno</p>

Las gomas de borrar se pueden clasificar en dos grandes categorías: gomas blandas y gomas duras. Sus características más significativas se describen a continuación.

Las gomas blandas, también llamadas "gomas de miga de pan", tienen la peculiaridad de que se deshacen cuando entran en fricción con la superficie a tratar y al ser tan endebles no la dañan. Este tipo de gomas tienen el inconveniente de generar bastantes residuos, incluso pueden dejar partículas adheridas a la superficie, por lo que es necesario el uso continuo de brochas, cepillos y microaspiradores para asegurar su eliminación. En Conservación-Restauración y más concretamente en tratamientos de limpieza mecánica se utilizan gomas blandas enteras o ralladas⁶, puesto que mediante su empleo se evitan daños por abrasión. Sus principales usos están dirigidos a la eliminación de suciedades y trazos en procesos de limpieza de documentos y obra gráfica (documentos, dibujos artísticos y fotografías) (Fig. VIII.2). También resultan interesantes como ayuda para retirar la suciedad reblandecida resultante de una limpieza química, sobre todo en obra escultórica.

Este tipo de gomas se caracterizan por presentar un contenido elevado de carbonato cálcico.



Fig. VIII.2. Ejemplo de uso de polvo de goma de borrar en tratamiento de limpieza de documento [Imagen tomada de <http://revista.consumer.es/web/es/20110201/actualidad/informe1/75873.php> (Acceso on line 7/06/2015)]

⁶ En este caso se presentan en forma pulverulenta en el interior de una bolsa de tela que tiene pequeños orificios, por los que sale la goma cuando se fricciona la bolsa sobre la superficie a tratar.

Las gomas de caucho sintético duras o de plástico duro, también conocidas como "gomas de Nata", no se deshacen tan fácilmente como las anteriores, por lo que generan menos residuos. Al desgastarse producen pequeñas tiras compactas fácilmente eliminables, pero tienen el inconveniente de que pueden erosionar la superficie sobre la que se utilizan, por ejemplo, desgastan el papel y su uso excesivo puede estropear las fibras. Este tipo de gomas, además de poseer como material de relleno carbonato cálcico, poseen aditivos con mayor tamaño de partícula y de mayor dureza, como arena de piedra pómez, vidrio y cuarzo en polvo, entre otros. Estos componentes son los responsables de que este tipo de gomas resulten adecuadas para la limpieza mecánica de superficies duras, como por ejemplos, hilos metálicos en piezas textiles. (Fig.VIII 3).



Fig. VIII.3. Ejemplo de uso de goma dura en tratamiento de limpieza de hilos metálicos [Imagen realizada por María López Rey]

Hecha esta breve revisión de los tipos de gomas de borrar, sus propiedades generales y posibles componentes, en los siguientes párrafos se describen los estudios realizados sobre algunas gomas utilizadas en el ámbito artístico. En primer lugar es necesario señalar que este estudio no pretende ser exhaustivo ni concluyente, puesto que se trata de materiales complejos en cuanto a la naturaleza y número de componentes. A este respecto, hay que indicar que muchos de los monómeros, a partir de los que se obtiene el material polimérico constitutivo de estas gomas, pueden proporcionar polímeros con distintas configuraciones (Tabla VIII.1), a lo que hay que

añadir la posibilidad de que se trate de copolímeros. Por tanto, los resultados que aquí se presentan son una primera aproximación a un estudio más profundo que se realizará en una investigación posterior.

Las gomas estudiadas pertenecen a la categoría de gomas blandas, o goma de miga de pan, y gomas duras. En la Tabla VIII.2 se describen las características generales de las gomas estudiadas. Las técnicas analíticas utilizadas para su estudio han sido: SEM(BSE), SEM/EDX y espectroscopía FTIR-ATR. Para el análisis morfológico por SEM(BSE) las muestras han sido metalizadas con oro (Au).⁷

Tabla VIII.2. Gomas de borrar estudiadas. Características generales suministradas por el fabricante

Material	Información	Imagen
Milan 430	Goma miga de pan (blanda)	
Milan 624	Goma caucho sintético Dura (nata)	
Faber Castel 7081N	Goma caucho sintético dura.	

Respecto a la interpretación de los espectros FTIR-ATR hay que tener en cuenta que, en todos los casos, las bandas más importantes son las asociadas a los compuestos hidrocarbonados. Sin embargo, la identificación exacta del tipo de polímeros puede ser más complicada de lo esperado puesto que estos polímeros pueden presentar microestructuras o conformaciones diferentes, lo que dará lugar a espectros IR diferentes, según se trate de la configuración *cis* o *trans*; este es el caso

⁷ Esta es la razón por la que en todos los microanálisis realizados por DEX aparezca la señal del oro (Au).

del poliisopreno, polibutadieno y policloropreno (Tabla VIII.1). En lo que respecta al poliisopreno y polibutadieno las bandas de absorción características serán las asociadas a las vibraciones de la unión C-H (CH_3 , CH_2 y CH); éstas son la de tensión, que aparecen dentro del intervalo $3080\text{-}2800\text{cm}^{-1}$, y las de flexión que se encuentran entre 1400 y 1200cm^{-1} ; otras bandas de interés son las correspondientes a la vibración de tensión del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ ($1660\text{-}1640\text{cm}^{-1}$) [NALLASAMY ET AL., 2002; CHEN, ET AL., 2013]. En el caso del policloropreno también son significativas las bandas asociadas al grupo C-Cl, la de tensión ($670\text{-}650\text{cm}^{-1}$) y la de deformación ($480\text{-}365\text{cm}^{-1}$) [ARJUNAN ET AL., 2003; SATHASIVAM ET AL., 2010]. Por último, el poliisobutileno presenta una única posibilidad de conformación, por lo que su identificación puede resultar menos compleja, siendo sus bandas características las correspondientes a las vibraciones de tensión del CH_3 (ca. 2960 y ca. 2880cm^{-1}) y de deformación (ca. 1386 y ca. 1366cm^{-1}); también es característico el doblete que aparece ca. 955 y ca. 925cm^{-1} [HANNAH, MAYO, 2004:261-262].

Respecto al poli(cloruro de vinilo) las bandas más significativas son las que corresponden a su unidad estructural (Fig. VIII.4). Entre 3000 y 2800cm^{-1} aparecen las bandas de vibración de tensión asimétrica y simétrica de la unión C-H. Alrededor de 1400cm^{-1} se encuentra la banda de deformación en el plano de la unión C-H del grupo CH_2 y cerca de 1330 y 1250cm^{-1} las bandas de aleteo y de deformación en el plano de la unión C-H próxima al cloro (H-C-Cl). La banda asociada a la vibración de esqueleto (C-C) está entre 1100 y 950cm^{-1} y la de balanceo del grupo CH_2 entre 900 y 800cm^{-1} . Finalmente entre 680 y 600cm^{-1} se encuentran las bandas de vibración de tensión de la unión C-Cl

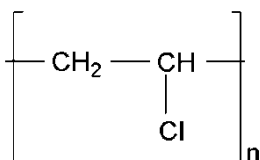


Fig. VIII. 4. Unidad estructural del poli(cloruro de vinilo (PVC)

Hechas estas aclaraciones, en los siguientes párrafos se describen los resultados obtenidos.

En el caso de la goma de borrar Milan 430, goma blanda o de "miga de pan", en la imagen obtenida por SEM(BSE) (Fig. VIII.5) se aprecia su aspecto pulverulento y poco compactado. Se observan numerosas partículas incrustadas en la matriz polimérica. Los análisis elementales realizados por DEX han detectado calcio (Ca) y trazas de cloro (Cl) (Fig. VIII.6). Por tanto, estos resultados indican la posible

presencia de carbonato cálcico (CaCO_3); asimismo, la débil señal de cloro no permite deducir que se trate de un poli(cloropreno), ni tampoco de un PVC.

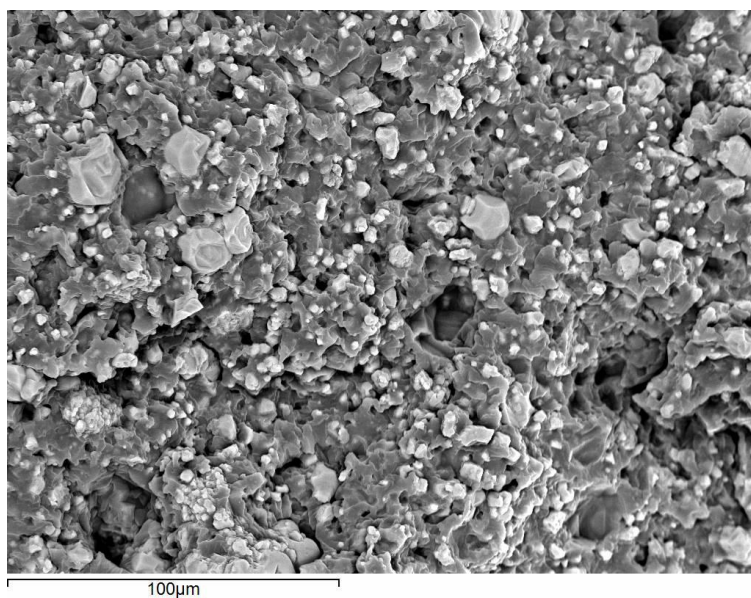


Fig. VIII.5. Goma de borrar Milan 430 (goma blanda o de "miga de pan"). Imagen obtenida por SEM(BSE).

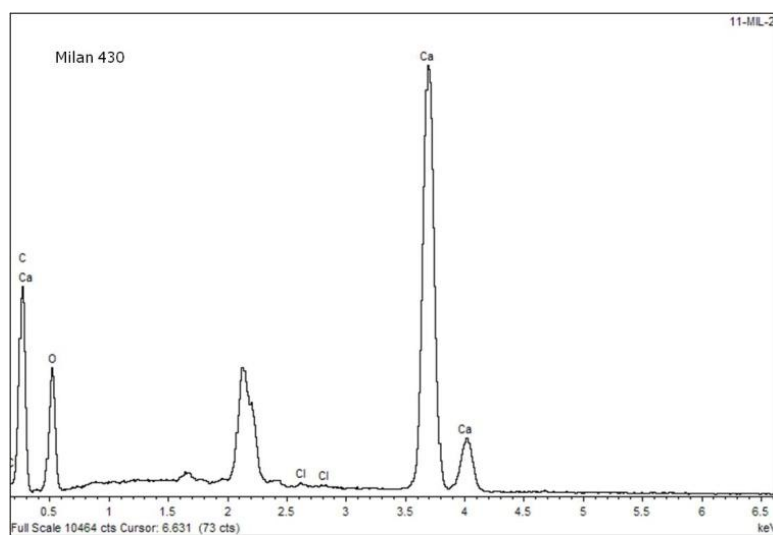


Fig. VIII.6. Goma de borrar Milan 430 (goma blanda o de "miga de pan"). Microanálisis realizado por DEX.

El resultado del análisis realizado por FTIR-ATR confirma la presencia de CaCO_3 , puesto que se han identificado sus bandas de absorción características (ca. 1796, ca. 1413, ca. 870 y ca. 711cm^{-1}). La banda que aparece ca. 1742cm^{-1} está asociada al grupo carbonilo ($\nu\text{C=O}$) de lo que se puede deducir la presencia de un aceite. Esta hipótesis queda confirmada con la presencia de las bandas que aparecen a 1159 y 1094cm^{-1} , que junto con la anterior corresponden a un aceite de soja epoxidado. En la figura VIII.7 se puede observar la coincidencia con el espectro de referencia de este compuesto. El aceite de soja se utiliza en la elaboración del caucho facticio [Erhan, Kleiman, 1993], por tanto se puede deducir que la goma de borrar Milan 430 pertenece a la categoría de gomas de caucho facticio.

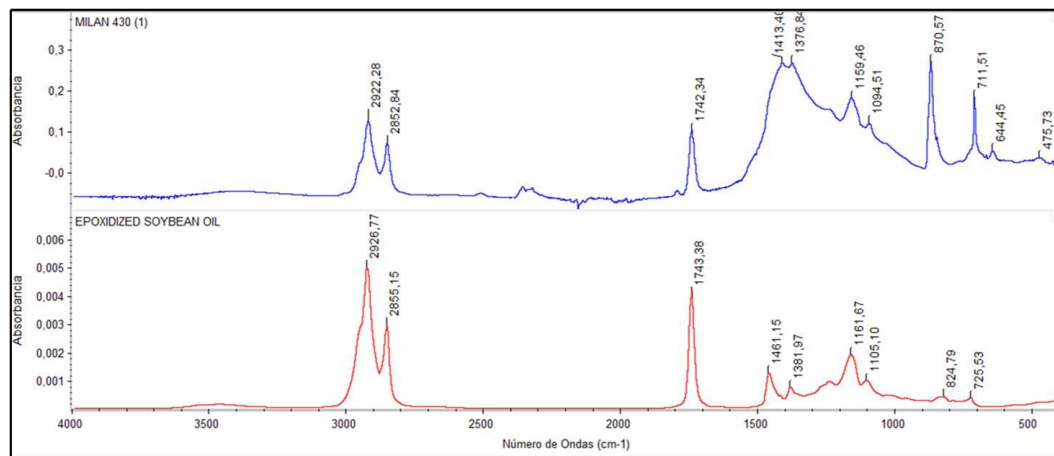


Fig. VIII.7. Espectros FTIR-ATR de goma de borrar Milan 430 y espectro de referencia de aceite de soja epoxidizado

En la figura VIII.8 se muestra la imagen de la goma Milan Nata 624 obtenida por SEM(BSE). Una observación en detalle lleva a detectar una estructura espumada de célula abierta, pero con un tamaño de célula muy pequeño, lo que proporciona una estructura muy compactada. Se aprecian numerosas partículas incrustadas en esta matriz. Mediante el análisis por DEX se han detectado calcio (Ca) y cloro (Cl) como elementos mayoritarios y titanio (minoritario) (Fig. VIII. 9).

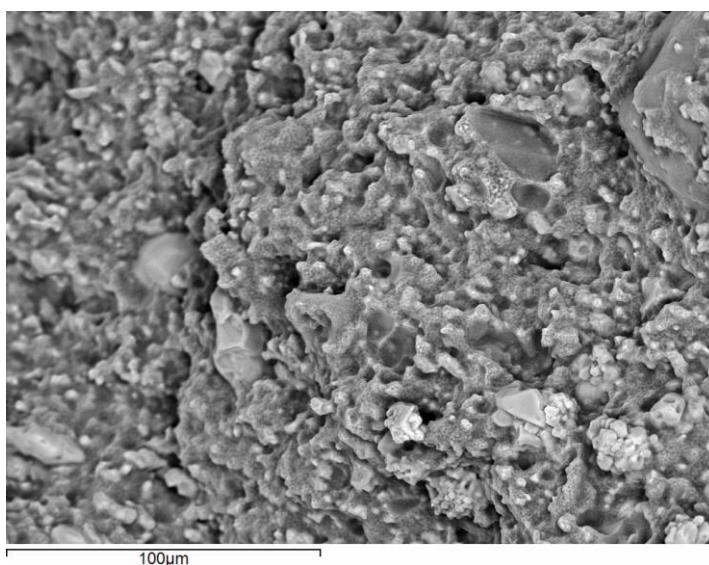


Fig. VIII.8. Imagen SEM(BSE) de la goma de borrar MILAN NATA 624

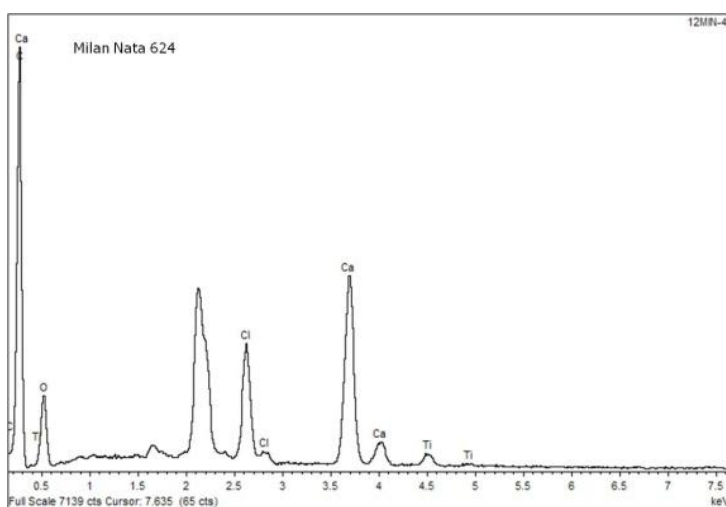


Fig. VIII.9. Goma de borrar Milan Nata 624. Microanálisis realizado por DEX

En el espectro FTIR-ATR resultan evidentes las bandas asociadas al CaCO_3 (1796 , 1424 , 871 y 711cm^{-1}). Existen otras bandas que pueden ser atribuidas a un plastificante (1730 , 1449 , 1393 , 1376 , 1301 , 1244 , 1171 , 1127 y 1030cm^{-1}). En la figura VIII. 10 se puede comprobar que estas bandas son coincidentes con las que corresponden al espectro de referencia del bis(2-etilhexil)hexahidroftalato.

Los ftalatos son plastificantes muy utilizados como aditivos de los polímeros y son mencionados en la literatura relacionada con la fabricación de gomas de borrar.

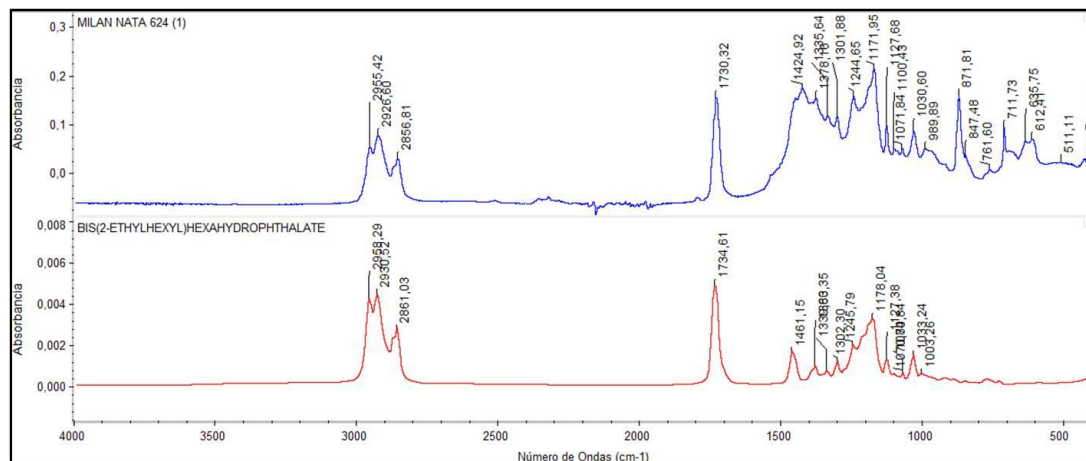


Fig. VIII.10. Espectros FTIR-ATR de goma de borrar Milan 624 y espectro de referencia del bis(2-etilhexil)hexahidroftalato

En cuanto a la matriz polimérica, hay que indicar que detección del cloro en el microanálisis SEM-DEX, debería ir asociada a la presencia de un polímero clorado, y en este sentido existen dos posibilidades el poli(cloropreno) y el PVC. En cuanto al primero, teniendo en cuenta su unidad estructural, en el espectro FTIR-ATR de la goma Milan Nata 624, entre 1660 y 1640cm^{-1} , debería aparecer la banda asociada a la vibración de tensión del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ y en torno a 3012cm^{-1} la correspondiente a la vibración de tensión de la unión $\text{H}-\text{C}$ correspondiente al grupo $\text{H}-\text{C}=\text{C}$. Sin embargo, como se puede apreciar en la figura VIII 10, estas bandas no existen. Por tanto, a partir de estos datos se puede deducir que no se trata de poli(cloropreno). Por otra parte, a 635 y 612cm^{-1} existen dos bandas que pueden ser atribuidas a la vibración de tensión de la unión $\text{C}-\text{Cl}$ y estos valores de número de onda tienen una buena coincidencia con los que corresponderían al PVC.

Por tanto, de la interpretación de los análisis realizados por SEM-DEX y espectroscopía FTIR-ATR, en una primera aproximación, se puede deducir que la goma Milan Nata 624 entraría dentro de la categoría de las gomas vinílicas, compuesta por una matriz polimérica de PVC, aditivada con un plastificante de la familia de los ftalatos y con cargas de calcita (CaCO_3) y dióxido de titanio (TiO_2), añadido este último como blanqueante.

Según la información que aparece en el etiquetado de la goma de Faber Castell 7081N pertenece a la categoría de las gomas vinílicas; asimismo, por sus características está incluida dentro de la categoría de las gomas duras. La imagen obtenida por SEM(BSE) (Fig. VIII. 11) muestra una morfología espumada, mucho más definida que en el caso de la goma Milán Nata 624. En su conjunto esta matriz está muy compactada y en su superficie aparecen incrustadas partículas de morfología definida y aspecto brillante. Los microanálisis realizados por DEX detectan la presencia de cloro (Cl) (elemento mayoritario), calcio (Ca) y azufre (S). Hay que indicar que la señal de este último elemento es coincidente con la línea del oro (elemento utilizado en la metalización de la muestra), por esta razón su intensidad es muy alta (Fig. VIII. 12).

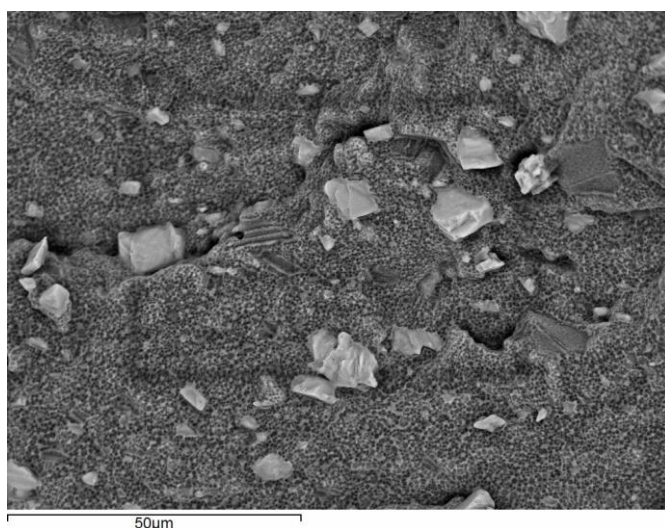


Fig. VIII.11. Imagen BSE obtenida con MEB de la goma de borrar Faber Castell 7081N.

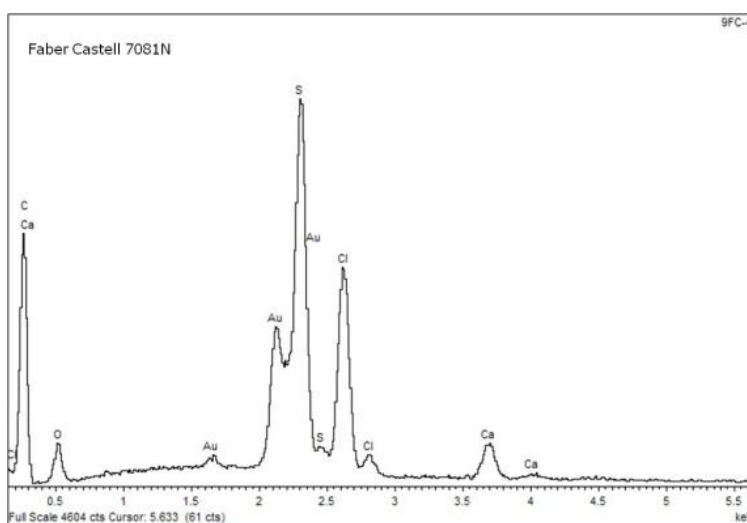


Fig. VIII.12. Imagen BSE obtenida con MEB de la goma de borrar Faber Castell 7081.

Al igual que en los casos anteriores, el espectro FTIR-ATR obtenido es complejo y su interpretación complicada (Fig. VIII. 13). En primer lugar, hay que indicar que la identificación del calcio en el análisis por DEX, lleva a establecer la presencia de una carga de calcita (CaCO_3). Sin embargo, en este caso no son tan claras las bandas correspondientes a este compuesto. No obstante en torno a 1425 y 712cm^{-1} se han podido detectar bandas que corresponderían a este compuesto.

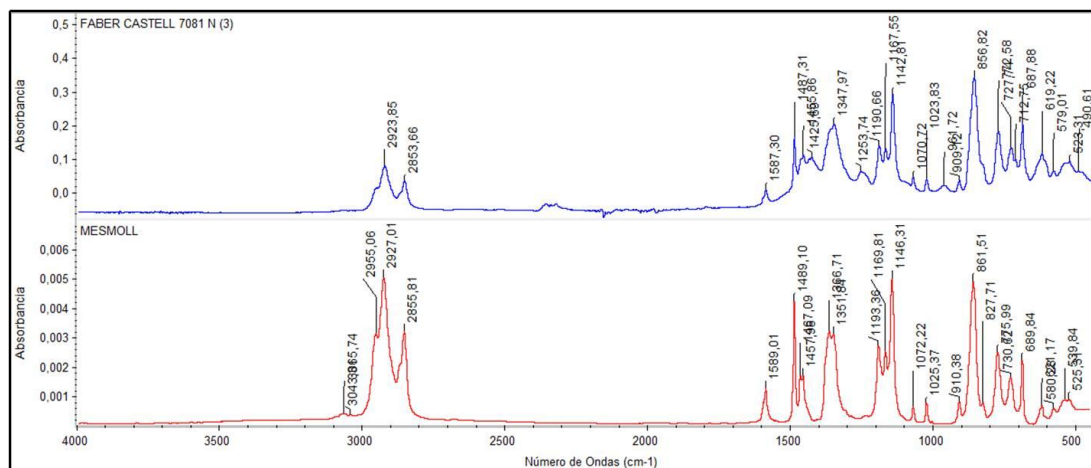


Fig. VIII.13. Espectros FTIR-ATR de goma de borrar Faber Castel 7081N y espectro de referencia del Mesamoll.

Mediante un estudio comparativo con espectros de referencia se ha identificado la presencia del producto comercializado como Mesamoll. Las bandas asignadas han sido las que aparecen a 1589 , 1489 , 1351 , 1193 , 1167 , 1146 , 1072 , 1025 , 775 , 730 , 580 , 539 y 525cm^{-1} . Esta sustancia pertenece a la categoría de los fenil aquil sulfonatos y es utilizada como plastificante de numerosos plásticos.⁸ Además, diferentes tipos de Mesamoll son mencionados en la literatura especializada como aditivos (plastificantes) utilizados en la fabricación de gomas de borrar a partir de PVC (YAMADA, 2009).

⁸ Se puede encontrar información sobre este producto en: <https://techcenter.lanxess.com/fcc/emea/en/products/datasheet/12452917.pdf?docId=12452926&gid=12452887&pid=780> (Acceso on line 28/06/2015)

Respecto a la matriz polimérica, la identificación de cloro en SEM-DEX lleva a plantear la posibilidad de que se trata de un polímero clorado. Siguiendo el mismo razonamiento que en el caso de la goma Milan Nata 624 la presencia de un poli(cloropreno) estaría descartada por la ausencia de bandas correspondientes a la presencia de dobles enlaces C=C de una cadena hidrocarbonada. Respecto a las uniones C-Cl, las bandas que aparecen ca 634cm^{-1} (hombro) y 619cm^{-1} pueden ser a las vibraciones de tensión de este grupo.

Respecto al azufre detectado en SEM-DEX no queda muy claro es su función, puesto que normalmente se añade como agente vulcanizante cuando la matriz polimérica es de caucho (natural y sintético)

Por tanto, se puede concluir que la goma de borrar Faber Castell 7081N es una goma vinílica que contiene un aceite de Mesamoll como plastificante y una carga de calcita.

VIII.2.2. ESPONJAS DE POLIURETANO (PUR)

En el campo de la Conservación-Restauración de cierto tipo de obras de arte, tales como pintura contemporánea [GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA ET AL., 2015] y obras textiles, se utilizan espumas que resultan muy útiles para la eliminación de suciedad superficial mediante limpieza mecánica (Fig. VIII 14).

Existen en el mercado algunas esponjas que se comercializan dentro del contexto de materiales especialmente diseñados para ser utilizadas en el ámbito de la Conservación y Restauración del Patrimonio, pero existen muchas que otras han sido desarrolladas para otros usos, pero que potencialmente pueden ser utilizadas en tratamientos de limpieza de objetos patrimoniales; este es el caso, por ejemplo, de las conocidas como esponjas de maquillaje.



Fig. VIII.14. Ejemplo de uso de esponja de maquillaje para limpieza de textiles

Sin embargo, como etapa previa a su uso en este contexto es recomendable conocer su composición, eficacia y posibles consecuencias de su empleo (modificación de las características superficiales de la pieza tratada, posibles residuos, etc).

En primer lugar, hay que señalar que estas esponjas están fabricadas a partir de espumas de poliuretano (PUR), material caracterizado por su flexibilidad y resiliencia, lo que facilita su manipulación y capacidad de adaptación a la superficie donde se va a aplicar. Por otra parte, tal y como se observa en la imagen obtenida por SEM(BSE) (Fig. VIII. 15), estas esponjas presentan una elevada superficie específica, puesto que se trata de de materiales espumados de célula abierta. En concreto esta imagen corresponde a una esponja de maquillaje que no responde a una marca específica y que ha sido adquirida en un centro comercial.⁹

⁹ Esta esponja ha sido adquirida en Mercadona

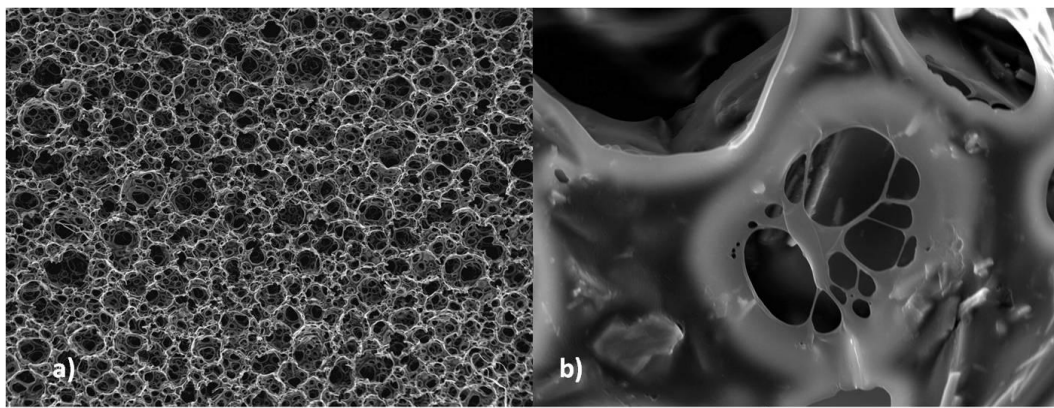


Fig. VIII. 15. Esponja de maquillaje de PUR. Imagen obtenida por SEM(BSE): a) material espumado de célula abierta; b) detalle de la célula abierta

Las peculiaridades descritas son responsables de que este tipo de esponjas resulten muy apropiadas para ser utilizadas en procesos de eliminación de suciedad superficial. La Figura VIII.16 muestra el estado de una esponja de maquillaje después de su uso en un tratamiento de limpieza junto a otra limpia (antes de su uso). Se aprecia la suciedad adherida a la superficie.

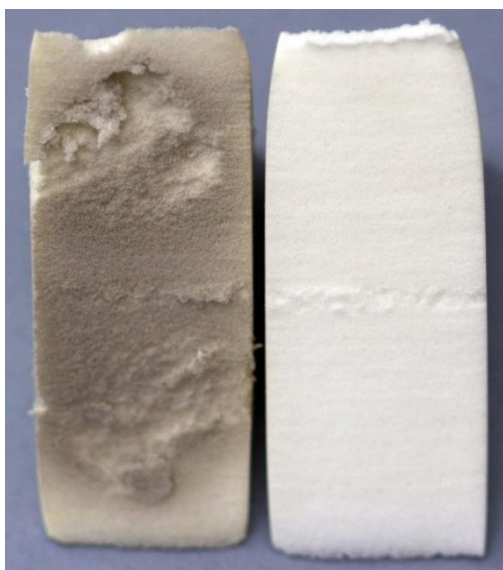


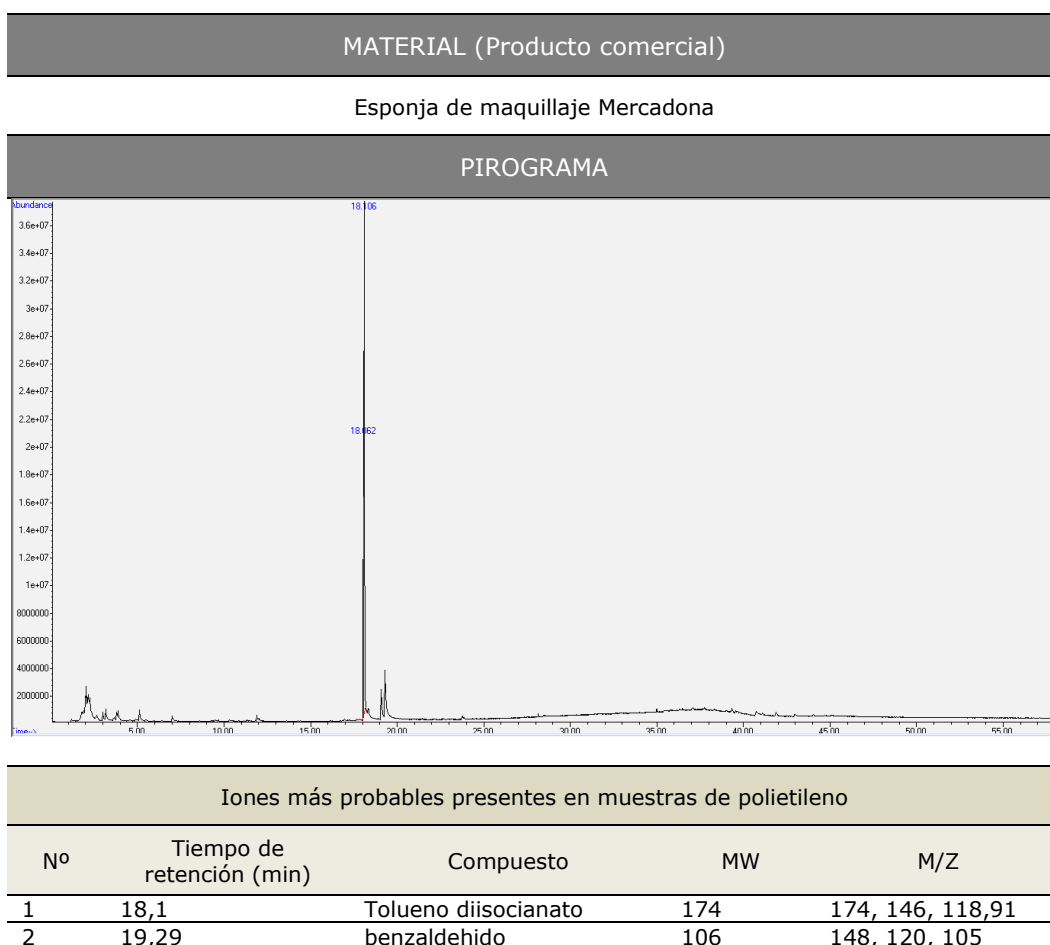
Fig. VIII.16 Esponja de maquillaje de PUR después de su uso en un tratamiento de limpieza superficial de un tejido y aspecto de la esponja antes de su uso

Los análisis realizados por FTIR-ATR y Pyr-GC-MS confirman que se trata de una esponja es de poliuretano. Antes de describir los resultados obtenidos, hay que recordar que las espumas de poliuretano se forman por la acción del CO_2 generado en el proceso de síntesis de este polímero. Como ya se ha descrito el Capítulo III (apartado III.2.1. Véase Fig. III.16 y III.17), la polimerización transcurre por etapas

en las que tienen lugar procesos de condensación entre dos grupos funcionales distintos (un polialcohol y un poliisocianato) en presencia de humedad. Un requisito para la producción de espumas de PUR es la adición de un exceso de poliisocianato.

Atendiendo a lo que se acaba de indicar, en el pirograma de la espuma (Tabla VIII.3), se observa un pico que corresponde a un isocianato y según su espectro de masas, más específicamente al 2,4-diisocianato-tolueno (tolueno diisocianato) (TDI), compuesto utilizado para obtener espumas de poliuretano [HORIE, 1994: 165-169].

Tabla VIII.3. Pirograma y tabla con iones m/z más probables del PUR



Asimismo, en el espectro FTIR-ATR se identifican las bandas características del poliuretano: ν N-H (3297 cm^{-1}), ν C=O (1724 cm^{-1}), δ NH: 1536 cm^{-1} . Además se confirman los resultados del análisis Py-GC-MS con la presencia de las bandas correspondientes a ν C=C anillo aromático (1601 y 1538 cm^{-1}). Por otra parte, se

constata que se trata de un poliuretano - eter, puesto que en torno a 1100cm^{-1} aparece la banda correspondiente a ν C-O-C, en este caso se aprecia a 1073cm^{-1} siendo esta muy intensa. En la figura VIII 17 se muestra el espectro FTIR-ATR obtenido y el espectro FTIR-ATR de referencia de un poliuretano.

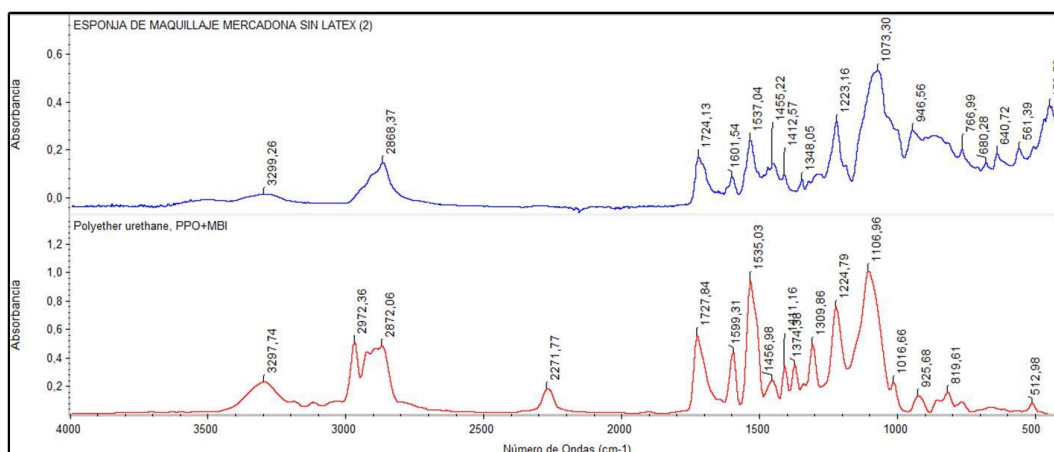


Fig. VIII.17. Espectros FTIR-ATR de esponja de maquillaje Mercadona y espectro de referencia de un poliuretano – éter

La siguiente etapa de esta investigación abordaría el estudio de la eficacia del tratamiento de limpieza, presencia de residuos, efectos sobre las fibras del tejido, etc. Estos temas serán abordados en una investigación posterior.¹⁰ Otras esponjas han sido también analizadas

VIII.2.3. ESPUMAS ETILVINILACETATO (EVA)

Puesto que en el desarrollo de este trabajo de investigación se ha mantenido un intercambio de información continuada con distintas Instituciones y Museos, desde el laboratorio de química del Museo del Prado, se planteó la necesidad del estudio comparativo de dos espumas utilizadas como soportes de obras durante los trabajos de restauración y también como apoyo de las obras durante su almacenamiento temporal (Fig. VIII.18). Ambas espumas son de aspecto similar y, a simple vista, la única diferencia apreciable es su color, puesto que una es de color azul y la otra es negra (Fig. VIII.19.).

¹⁰ Ya han sido analizadas por espectroscopía FTIR-ATR y Py-GC-MS, pero estos resultados forman parte de la Tesis Doctoral de María López Rey, actualmente en proceso de realización.



Fig. VIII. 18 Imagen de espuma negra utilizada como soporte de obra durante trabajos de restauración

Estas espumas son comercializadas por Modisprem CO, empresa especializada en la fabricación de espumas de embalaje utilizadas en diferentes sectores (automoción, construcción, embalaje, etc).¹¹ En la ficha técnica del producto este material se describe como una espuma de etileno-acetato de vinilo (EVA) con estructura microcelular y reticulada, de célula cerrada de polietileno, con densidades de 30 y de 45 Kg/m³, en ambos casos, y con el tamaño de celdilla es inferior o igual a 0,35mm. (Fig. VII 19).

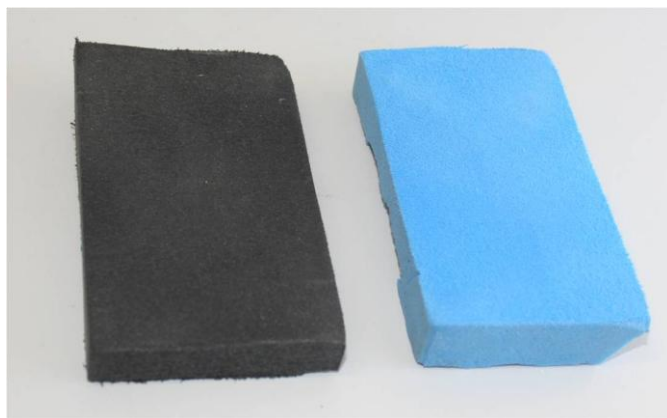


Fig. VIII. 19 Imagen de probetas de espumas de color negro y azul sometida a estudio

El espectro FTIR-ATR de las dos espumas (negra y azul) es similar y, además, presenta las mismas bandas que el patrón correspondiente al copolimero (etileno-acetato de vinilo). Estos espectros se recogen en la figura VIII. 20

¹¹ Para más información puede consultarse el sitio web: <http://modisprem.com/>

En las imágenes de la figura VIII.22 a y b se muestran las imágenes de las dos espumas obtenidas mediante microscopio estereoscópico y en la figura VIII.23.a y b las que corresponden a análisis mediante SEM(BSE). El examen morfológico indica que en ambos casos se trata de una espuma de célula cerrada, lo que le proporciona mayor rigidez y resistencia mecánica que si se tratara de una espuma de célula abierta. Además esta característica le aporta una buena capacidad como aislante de humedad. Todas estas propiedades son adecuadas para el uso que se le está dando, como soporte de obras durante los trabajos de restauración y como soporte temporal para su almacenamiento.

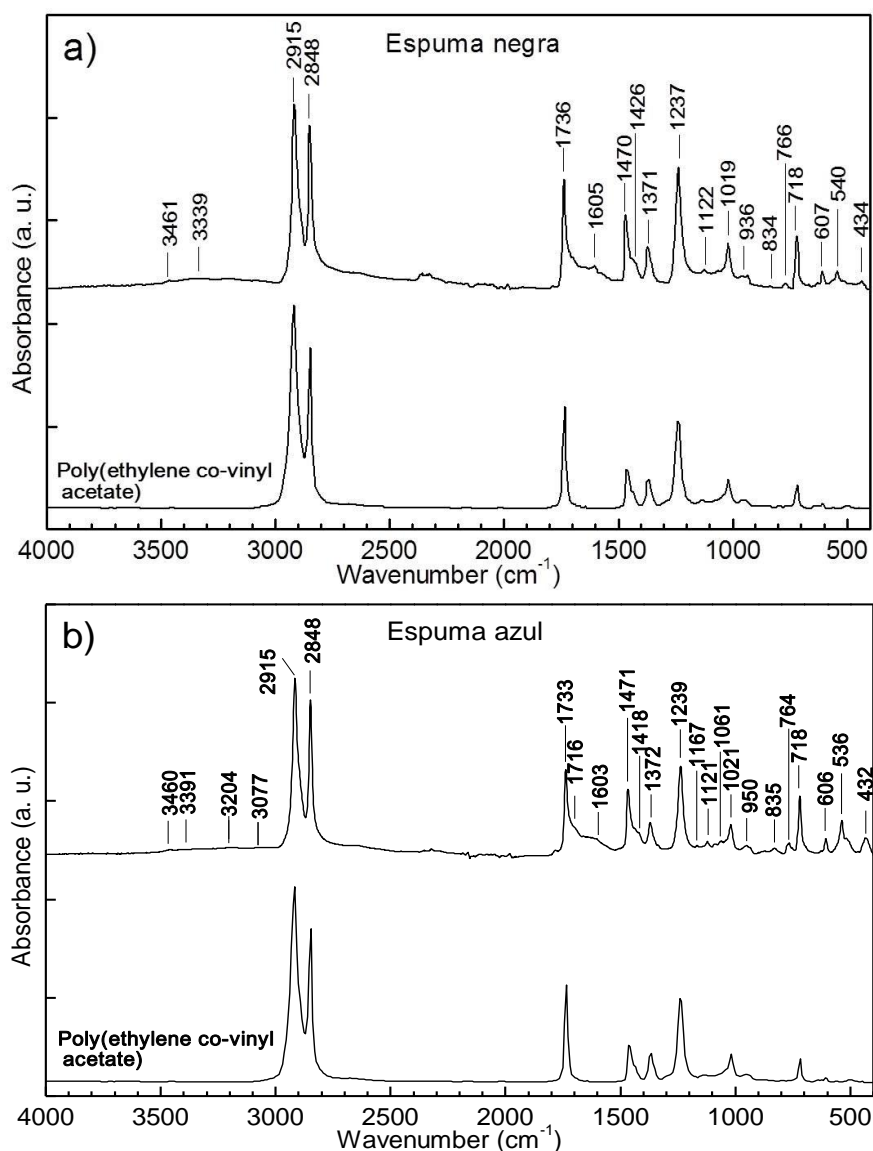


Fig. VIII.20. Espectros FTIR-ATR de las espumas soportes. a) Espuma negra y patrón de EVA, b) espuma azul y patrón de EVA.

Con el objetivo de comprobar si existe alguna diferencia entre estos dos materiales en lo que respecta a su comportamiento con el envejecimiento, ambas espumas han sido sometidas a envejecimiento bajo radiación UV, durante un ciclo de 5328h. Los resultados de los análisis realizados sobre las muestras envejecidas han puesto de manifiesto que las dos variedades de espumas EVA tienen buen comportamiento en las condiciones ensayadas, aunque un estudio detallado de los resultados ha constatado pequeñas modificaciones en la estructura original y pequeñas diferencias entre sus respectivos comportamientos.

En los espectros FTIR-ATR (Fig. VIII.21 a y b) se puede observar que la banda de absorción correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo ($>C=O$), asociado al grupo éster $[-C-O-C(O)-]$ del grupo acetato (ca. 1735cm^{-1}), sufre un pequeño cambio, con el efecto de la radiación. Su intensidad disminuye y experimenta un ensanchamiento, lo que indica la aparición de otros grupos carbonilo, tales como los asociados a la γ -lactona (ca. 1780cm^{-1}), cetona (ca. 1715cm^{-1}) y dobles enlaces ($>C=C<$) asociados al grupo vinilo ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) (ca. 1645cm^{-1}) y dobles enlaces conjugados ($>C-C=C-C<$) (ca. 1605cm^{-1}). La aparición de estos grupos va asociada a cambios en la composición del polímero que provocan modificaciones de su morfología original y un aumento de su fragilidad.

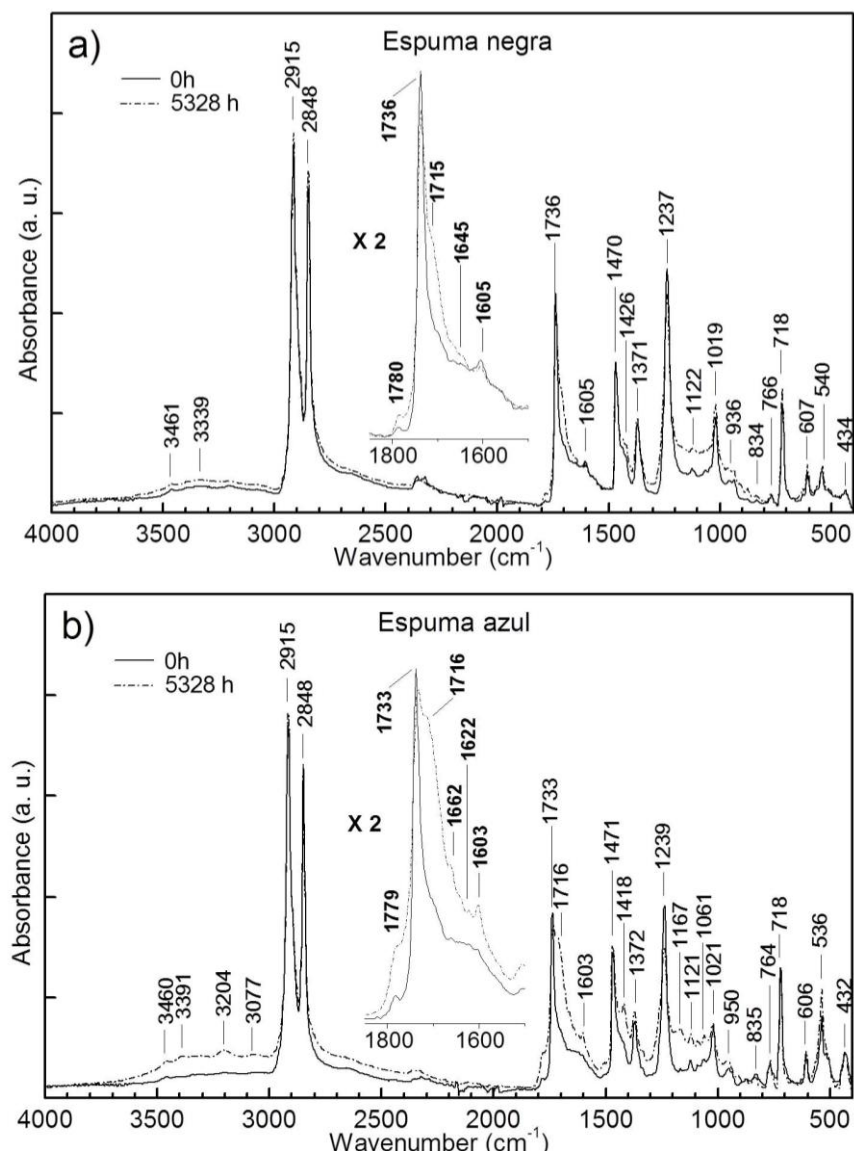


Fig. VIII.21. Espectros FTIR-ATR de las espumas soportes sin envejecer y envejecidas (UV).
a) Espuma negra, b) espuma azul

La figura VIII 22 muestra las imágenes realizadas con un microscopio estereoscópico (ME) de las espumas de color negro y de color azul, antes y después de su envejecimiento bajo radiación UV (5328 h). En la imagen correspondiente a la espuma azul envejecida resulta evidente la aparición de cuarteados como resultado de la degradación, lo que hará que el material sea más frágil, mientras que en la espuma negra no se aprecia ese deterioro.

En la Figura VIII 23 correspondiente a la observación de las espumas con SEM(BSE) se aprecian en detalle los cambios morfológicos experimentados por ambos materiales. Se constata que las células de ambos materiales experimentan cambios

significativos; su pared se fragmenta y se pierde la morfología original de célula cerrada, volviéndose pulverulenta. Este efecto es más acusado en la espuma de color azul.

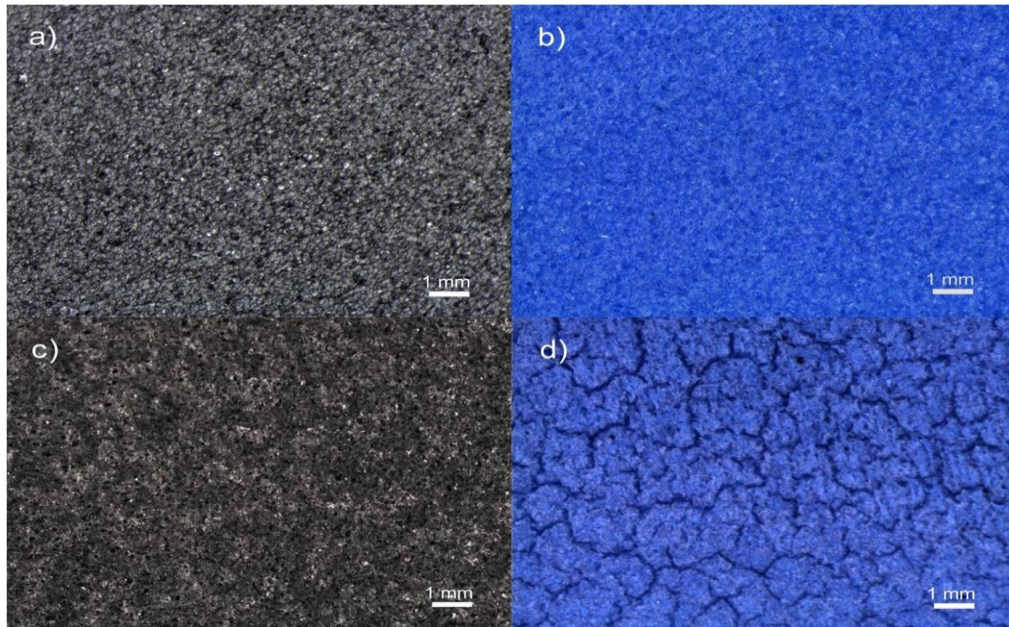


Fig. VIII.22. Imágenes obtenidas por ME de las dos espumas. a) Espuma negra sin envejecer, b) espuma azul sin envejecer, c) espuma negra envejecida (UV), d) espuma azul envejecida (UV)

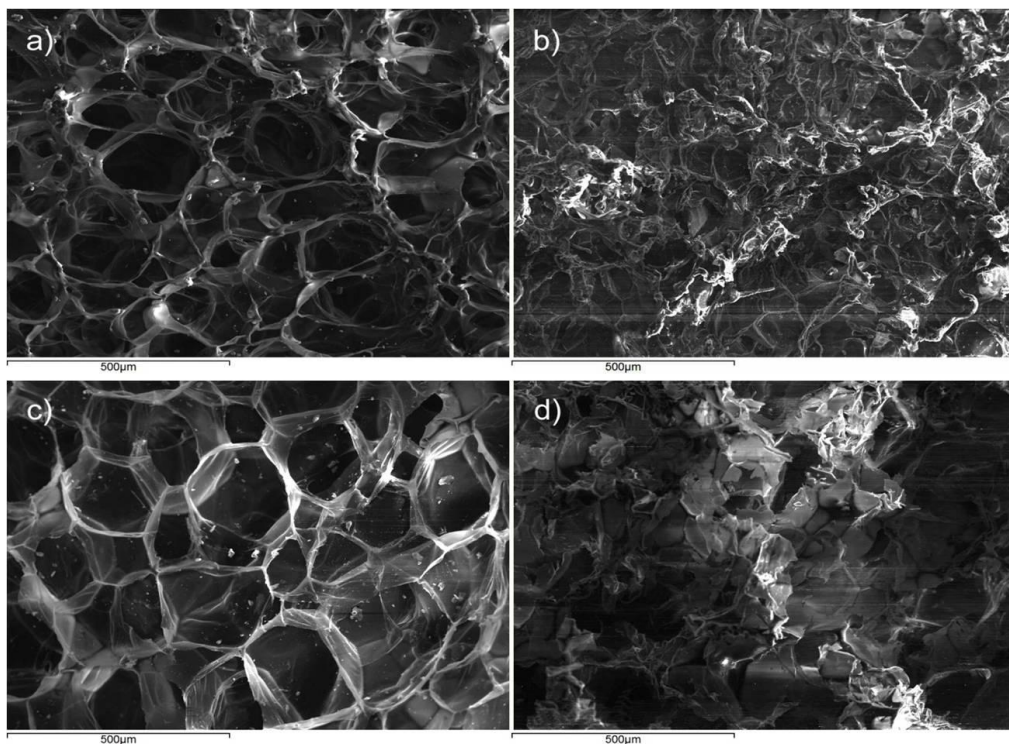


Fig. VIII.23. Imágenes BSE obtenidas por MEB de las dos espumas. a) Espuma negra sin envejecer, b) espuma azul sin envejecer, c) espuma negra envejecida (UV), d) espuma azul envejecida (UV)

Como conclusión se puede decir que, en las condiciones de envejecimiento ensayadas, la espuma que mejor se comporta es la negra. Puesto que ambas espumas (azul y negra) tienen la misma composición polimérica [copolímero (etilen-vinil acetato) - EVA], es probable que el pigmento añadido haya sido el responsable de las diferencias observadas. En este caso, el pigmento negro ha ejercido una acción protectora frente a los efectos fotooxidativos de la radiación UV.

VIII.2.4. ESTUDIO COMPARATIVO DE DISTINTOS MATERIALES

La implantación de programas de Conservación Preventiva en los Museos e Instituciones con competencias en la conservación, estudio y difusión del Patrimonio Cultural es responsable de la demanda creciente de materiales destinados al transporte, embalaje, protección y elaboración de soportes de obras de arte y Bienes Culturales. Por esta razón, existen empresas especializadas en el transporte de obras de arte, diseño de proyectos expositivos, montaje de exposiciones y suministros de materiales utilizados en estas tareas.

Dentro de este contexto, la empresa SOLUCIONARTE propone al Laboratorio de Materiales de la Facultad de Bellas Artes hacer un estudio comparativo, de dos materiales procesados como láminas y un tercero procesado como espuma, con respecto a otros existentes en el mercado, que están sujetos a una marca comercial registrada y que se comercializan con un precio más elevado. Este estudio tiene por objetivo determinar sus composiciones químicas y establecer las posibles diferencias existentes entre estos materiales.

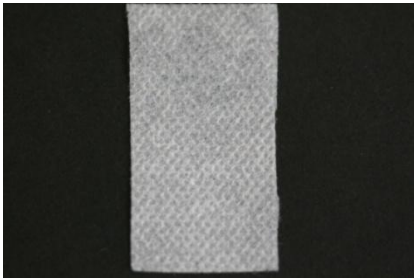
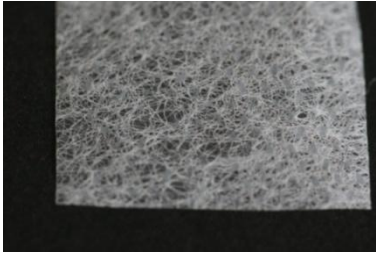

La denominación y la información suministrada por la empresa, respecto a los materiales estudiados es la siguiente:

- Láminas de poli(propileno) (PP) SOLUCIONARTE que pueden ser suministrados en grosores de 15 y 40µm (PP15 y PP40). Se trata de un material fibroso de tejido no tejido y cuya superficie está troquelada. Su homólogo comercial es el Propore® fabricado por 3M (Véase apartado VI.3.1).
- Lámina de poli(propileno) satinada SOLUCIONARTE. Material fibroso de tejido no tejido compuesto por dos capas, una de poli(propileno) (PP) y otra polietileno de baja densidad (LDPE). Su homólogo comercial es el Lampraseal® (Véase apartado VI.3.1).

- Espuma SOLUCIONARTE formada por la unión de planchas de material espumado de poli(etileno) de baja densidad (LDPE). Su homólogo podría ser el Plastazote® fabricado por Zotefoams. (Véase apartado VI.3.1).

En la Tabla VIII. 4 se resumen estas características y en la figura VIII. 24 se muestran las imágenes de algunos de estos materiales y de sus homólogos existentes en el mercado (amplio uso en el ámbito de la Conservación y Restauración del Patrimonio). Respecto al Lampraseal® y a la lámina de poli(propileno) satinado se aprecia que ambos son fibrosos, si bien el efecto de troquelado resulta mucho más evidente en el caso del primero. En cuanto al Propore® y la lámina de poli(propileno) PP40 , igualmente, se constata que ambos son fibrosos y troquelados, siendo el primero mucho más compacto que el segundo.

Tabla VIII.4. Clasificación y características generales de los materiales suministrados por la empresa SOLUCIONARTE

Material	Información	Imagen
Láminas de PP	Film de PP troquelado	
Lámina de PP satinado	Material multicapa de PP y LDPE	
Espuma	Capas de espuma de LDPE unidas mediante adhesivo	

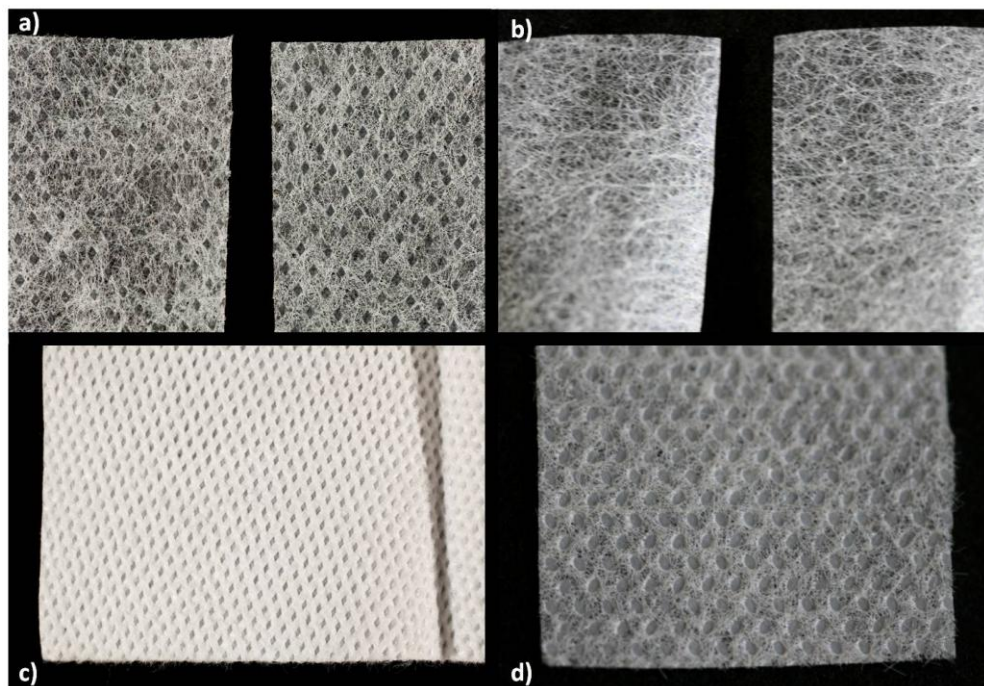


Fig. VIII.24. Imágenes. a) Lampraseal®, b) PP satinado SOLUCIONARTE, c) Propore®, d) PP 40 SOLUCIONARTE

Con el fin de realizar un estudio más detallado de la morfología de estos materiales, todos ellos han sido examinados a través del microscopio estereoscópico y las imágenes obtenidas se describen en los siguientes párrafos. Igualmente todos ellos han sido analizados mediante espectroscopía FTIR-ATR para comprobar su composición.

La imagen obtenida por ME de la lámina de PP40 (Fig. VIII.25) confirma que la disposición de las fibras es irregular, es decir se trata de un tejido no tejido, y además, su superficie está troquelada. También se aprecia que en este material, las fibras están menos compactadas que en el caso del Propore® y, además, que las huellas del troquelado están dispuestas de forma irregular, a diferencia del Propore®, en el que se aprecia una disposición perfectamente ordenada.

Con el fin de determinar si el PP40 y el PP15, ambos suministrados por SOLUCIONARTE, son materiales compuesto bicapa, se han realizado análisis FTIR-ATR sobre la superficie de ambas caras (externa e interna). Los espectros obtenidos se recogen en la figura VIII.26 y se constata que todos ellos son iguales y además son coincidente s con el espectro FTIR-ATR del poli(propileno), cuyas bandas de vibración ya han sido identificadas en la Tabla VI.10 (apartado VI.3.1), en la que se muestra el espectro FTIR-ATR del poli(propileno), (Propore®).

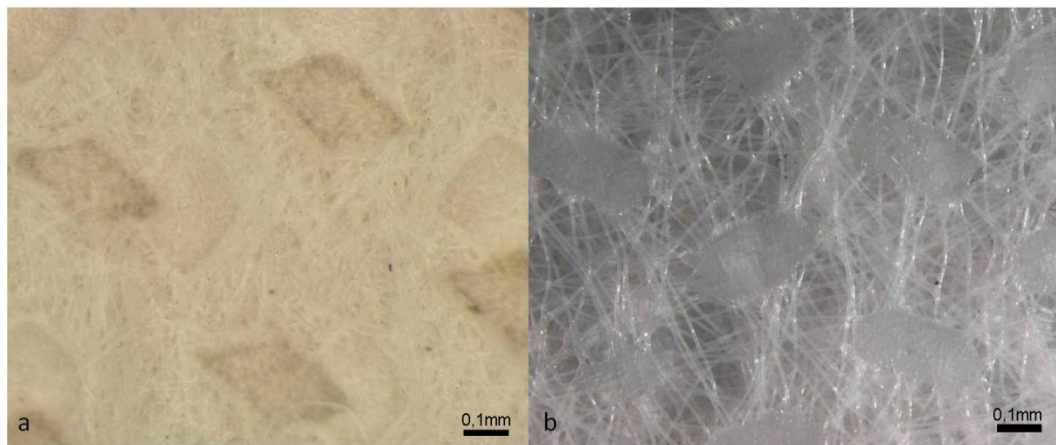


Fig. VIII.25. Imágenes. A) Propore®, b) PP SOLUCIONARTE

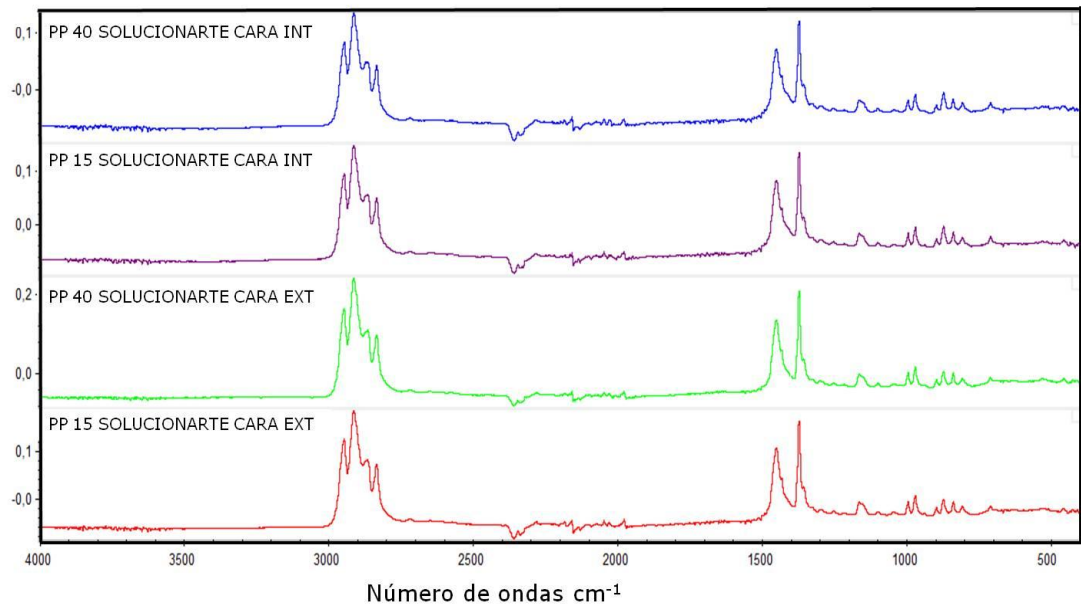


Fig. VIII.26. Espectros FTIR-ATR de las láminas de PP SOLUCIONARTE con grosor 15 y 40 μm (PP15 y PP40)

El análisis morfológico de la lámina de PP satinado SOLUCIONARTE (Fig. VIII 27) permite comprobar que es un material fibroso de tejido no tejido; las dos láminas presentan una estructura similar y la unión entre las mismas es mediante un proceso de troquelado. Asimismo, su morfología es muy similar a la del Lampraseal®.

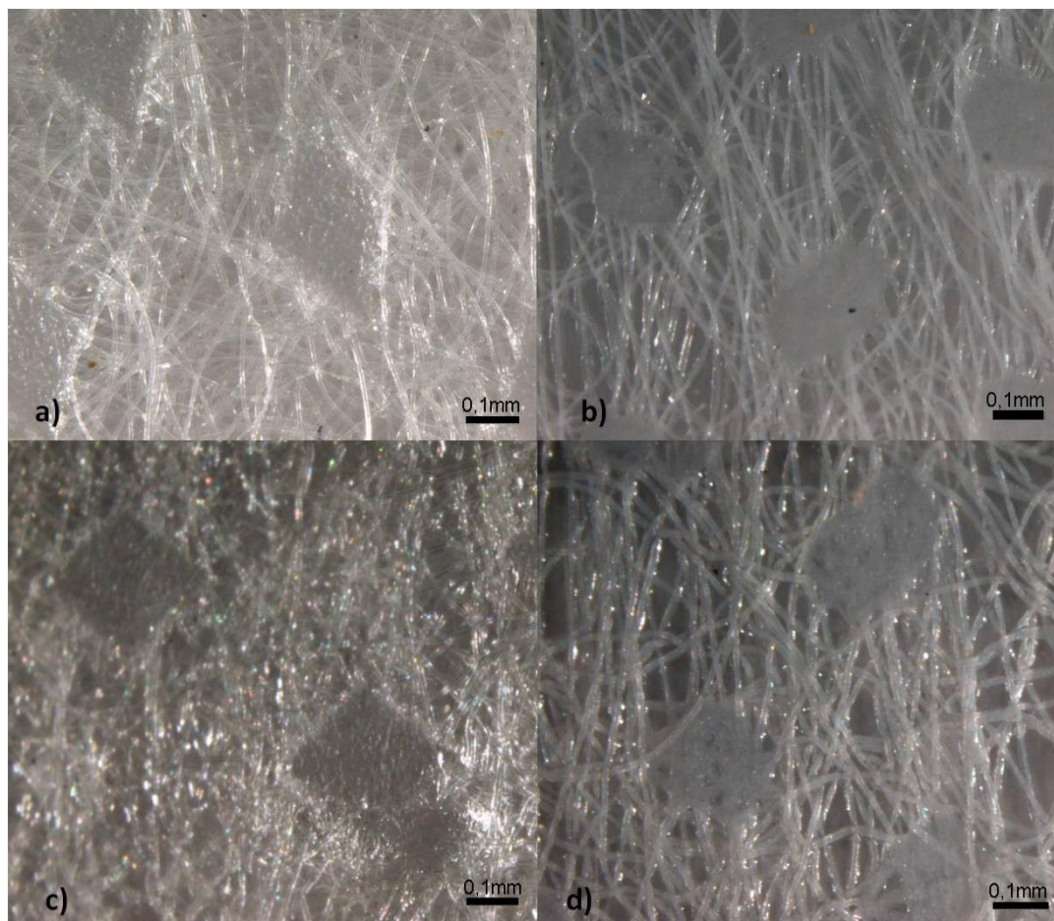


Fig. VIII.27. Imágenes obtenidas con ME, 3X. Cara fibrosa: a) Lampraseal®, b) PP satinado SOLUCIONARTE y cara mate: c) Lampraseal®, d) PP satinado

Respecto a su composición los espectros FTIR-ATR de ambas caras de la lámina indican que se trata de un material compuesto constituido por dos capas; una de ellas está constituida por fibras de poli(propileno) y la otra capa, más brillante (satinada), está formada LDPE. Estos resultados han sido comparados con los correspondientes a los análisis FTIR-ATR del Lampraseal®.¹² En la tabla VIII.5 se muestra la coincidencia de los espectros de PP satinado de SOLUCIONARTE y del Lampraseal®.

¹²Lampraseal®: material multicapa. Laminado de PE y material fibroso permeable de polipropileno.

Tabla VIII.5.Comparación de espectros FTIR-ATR de Lampraseal® y Film satinado de Solucionarte

MATERIAL. CAPA ANALIZADA. COMPOSICIÓN.	
Lampraseal® y PP satinado SOLUCIONARTE. Cara lisa y brillante. LDPE	
Espectros FTIR-ATR	
PP satinado SOLUCIONARTE	Lampraseal®
MATERIAL. CAPA ANALIZADA. COMPOSICIÓN	
Lampraseal® y PP satinado SOLUCIONARTE. Cara mate y fibrosa. Tejido no Tejido de PP	
Espectros FTIR-ATR	
PP satinado SOLUCIONARTE	Lampraseal®

Por último, en lo que respecta a la plancha espumada comercializada por la empresa SOLUCIONARTE, se trata de una espuma de LDPE de 20mm, resultante de la unión de dos planchas de 10mm mediante un adhesivo, en la figura VIII. 28 se observa la zona de unión de ambas planchas espumadas. Su examen mediante ME (Fig.VIII.29), muestra una morfología de célula cerrada que recuerda a la de otros materiales espumados estudiados en esta investigación (apartado VI.3.1), tal es el caso del Plastazote® (material espumado de célula cerrada de LDPE).

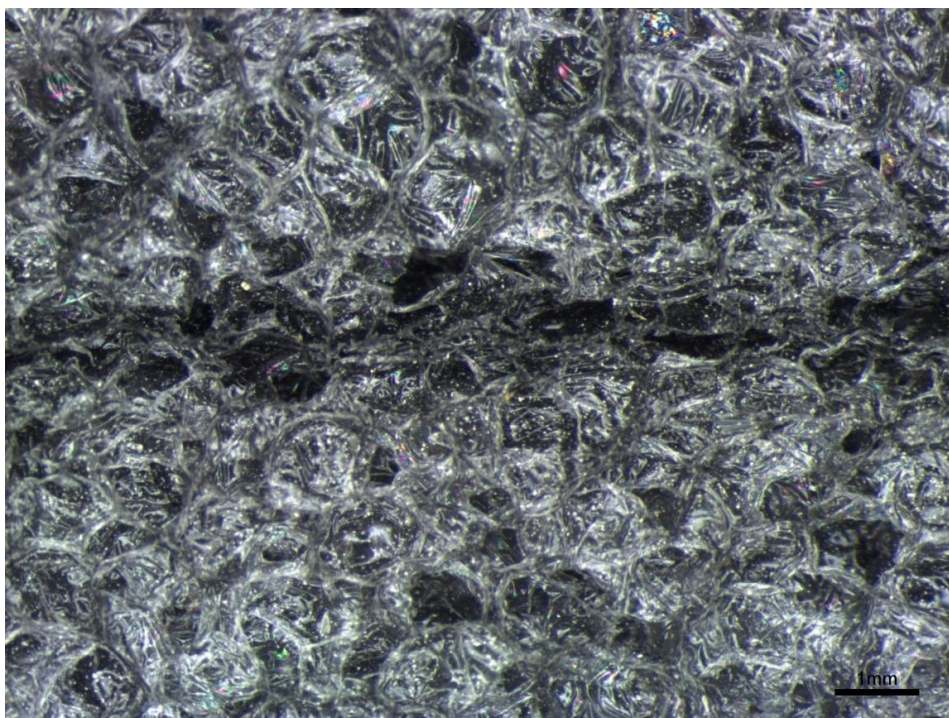


Fig. VIII.28. Imágenes obtenidas con ME, 1X. Zona de unión de la espuma SOLUCIONARTE

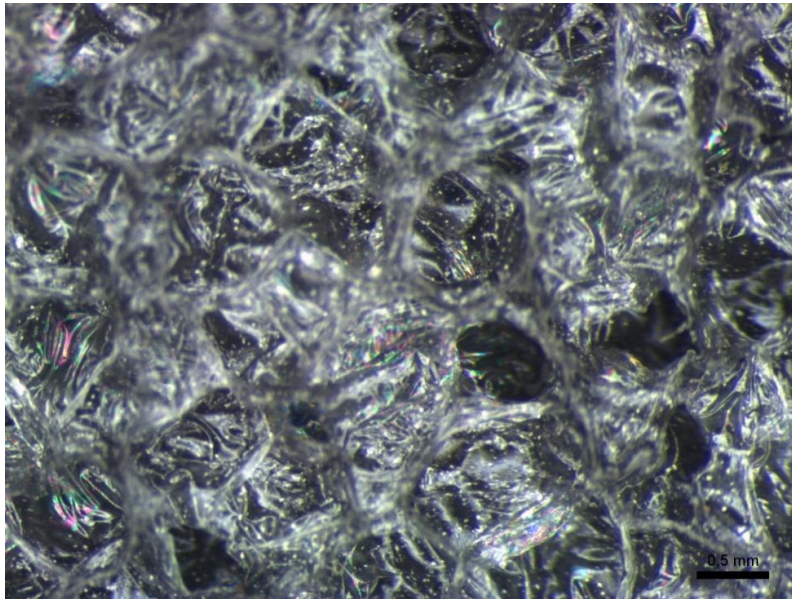


Fig. VIII.29. Imágenes obtenidas con ME, 1X. Espuma SOLUCIONARTE. Morfología de célula cerrada

El espectro FTIR-ATR de la espuma SOLUCIONARTE confirma que está compuesta poli(etileno) de baja densidad (Fig. VIII.30). No obstante, también aparecen otras bandas que no existen en el Plastazote®, y que podrían ser atribuidas al adhesivo utilizado en la unión de las planchas de LDPE.

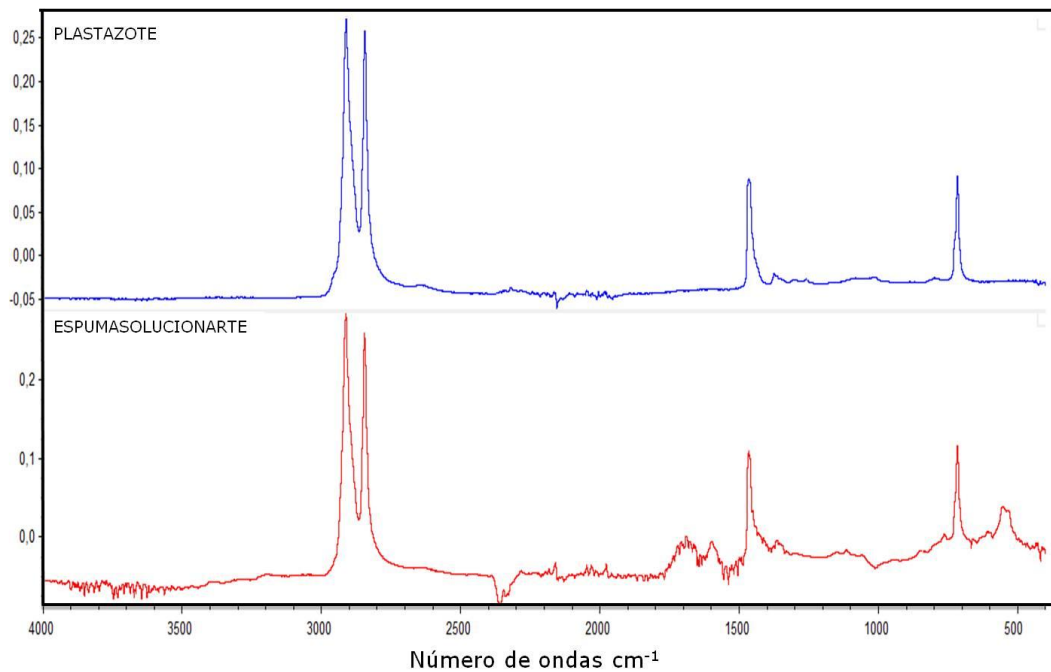


Fig. VIII.30. Espectros FTIR-ATR de Plastazote® y espuma SOLUCIONARTE

CONCLUSIONES

Muchos de los materiales utilizados actualmente en procesos de Conservación - Restauración están elaborados a partir de polímeros sintéticos y se obtienen mediante técnicas de procesamiento utilizadas en la industria de polímeros. En general, estos materiales no han sido diseñados para su uso en la conservación del Patrimonio, por esta razón, es necesario realizar estudios para conocer su composición, propiedades y compatibilidad con las obras de arte y Bienes Culturales con los que van a estar en contacto. Partiendo de este planteamiento, la investigación abordada en esta tesis ha llevado a las siguientes conclusiones:

1. La comunicación directa y continuada, mantenida durante el transcurso de esta investigación con conservadores y restauradores de distintas áreas, así como con las empresas especializadas que suministran estos materiales, ha hecho posible la acertada selección de los mismos y un mejor conocimiento de sus formas de uso y aplicaciones. Estos datos han enriquecido el trabajo realizado y, además, han permitido establecer una metodología experimental dirigida a obtener unos resultados de interés para los conservadores-restauradores

2. La metodología utilizada en esta investigación ha permitido identificar la naturaleza química de los materiales seleccionados y establecer las técnicas de procesamiento utilizadas en su obtención.

Se ha comprobado el uso de materiales constituidos por polímeros sintéticos de distinta naturaleza química que han sido sometidos a diferentes tipos de procesamiento: láminas (films), films espumados, planchas rígidas, planchas corrugadas, planchas espumadas, varillas espumadas y fibras en forma de tejido no tejido. También es muy frecuente el uso de materiales multicapa.

Igualmente, se ha determinado que un mismo polímero puede tener distintas formas de presentación y, por tanto, diferentes usos. Así, por ejemplo, el poli(etileno de baja densidad) (LDPE) puede presentarse en forma de lámina (film), plancha y varilla espumadas, de tejido no tejido y de lámina (film); el poli(propileno) (PP) como tejido no tejido y como plancha corrugada; el policarbonato como plancha compacta o corrugada, y otro ejemplo de esta diversidad sería el del poli(etilentereftalato) (PET), que se puede presentar como material laminado y también como tejido no tejido.

3. Muchos de los materiales estudiados están sujetos a marcas registradas y, en estos casos, el fabricante aporta datos relativos a su composición, ciertas propiedades y usos más aconsejables. Los análisis realizados en esta investigación han confirmado la información aportada por el fabricante, respecto a la naturaleza química del componente mayoritario, pero además ha hecho posible identificar otros componentes (aditivos, cargas, pigmentos, etc.). Asimismo, en algunos casos se ha podido determinar con mayor precisión la naturaleza de la matriz polimérica.

Por tanto el análisis sistemático de los materiales utilizados en Conservación-Restauración verifica y complementa la información suministrada por el fabricante, en relación a su composición y propiedades.

En este sentido se ha constatado la necesidad de utilizar técnicas complementarias de análisis: espectroscopia FTIR-ATR, Py-GC-MS, TGA (DTGA) y DSC. También se ha demostrado la utilidad de las técnicas microscópicas (ME, MO y SEM) para su estudio morfológico, y de los ensayos mecánicos para determinar su resistencia y capacidad de deformación. Por otra parte las medidas colorimétricas han complementado los resultados de los restantes análisis, por ser indicadoras de cambios químicos en la composición de los polímeros.

4. La espectroscopia FTIR-ATR es una técnica muy utilizada en el análisis de polímeros sintéticos y, en este caso, ha demostrado su interés en la identificación de materiales utilizados en Conservación-Restauración. Presenta como ventaja que no es necesaria la preparación previa de la muestra y, además, es un análisis no-destructivo.

Mediante su uso se ha identificado la matriz polimérica de materiales fabricados a partir de diferentes tipos de polímeros sintéticos y con distintas técnicas de procesamiento. Se han caracterizado films como el Melynex® (PET), láminas y planchas espumadas como el Cellaire®, Ethafoam® y Plastazote® (LDPE), tejidos no tejidos

como el Polyfelt® (PET), Reemay® (PET) y el Propore® (PP), plásticos corrugados como el Lexan® celular y adhesivos como el Archibond® sin soporte. También se han caracterizado soportes espumados como el FOREX® y materiales multicapa como diversas variedades de cartón pluma. Esta técnica también ha dado buenos resultados en la caracterización de mezclas de polímeros (BEVA® 371 film, Coroplast®, Polionda® y el producto comercializado como poli(propileno) celular.

Los polímeros identificados han sido: poliolefinas (LDPE, HDPE, PP), poliésteres (PET), poliacrílicos [poli(acrilato de butilo), poli(metacrilato de metilo)], policarbonatos (policarbonato aromático), polivinílicos (PVC), poliuretanos (poliuretano-éster y poliuretano-éter). También se han identificado copolímeros [poli(etileno-vinil acetato) - EVA , poli(metilacrilato-etilmetacrilato) (PMA-PEMA)] y mezclas de polímeros [poli(propileno) + copolímero (etilen-propileno)].

No obstante, hay que señalar que en el caso de copolímeros y de mezclas de polímeros, la interpretación de los resultados resulta mucho más compleja, siendo aconsejable el uso de espectros de referencia. Asimismo, resulta muy útil el uso de otras técnicas de análisis (Pyr-GC-MS y TGA) que aportan información complementaria.

5. Puesto que la espectroscopia FTIR-ATR es una técnica de análisis superficial, en los materiales multicapa, es preciso realizar el análisis de cada capa. Este ha sido el caso de la fundas de fotografía SECOL y el Lexan® celular. A veces ha sido necesario separarlas previamente y analizarlas de forma individualizada; así ha ocurrido con los cartones pluma y el Lampraseal®. Sin embargo, en el caso del Marvelseal®, material compuesto multicapa, no ha sido posible separar todas las capas y solo se han realizado los análisis de las caras externas.

6. La espectroscopia FTIR-ATR también ha permitido analizar los aditivos y cargas presentes en algunos materiales, como son los plastificantes (gomas de borrar y FOREX®), cargas (Coroplast®, cartulina de cartón pluma y gommas de borrar), absorbentes UV (Lexan® celular), agente espumante (espuma EVA) y pigmentos (goma de borrar Faber Castel 7081N).

Los plastificantes identificados han sido ftalatos en FOREX® y goma de borrar Milan Nata 624, y fenil alquil sulfonatos en goma de Faber Castell 7081N; las cargas han sido carbonato cálcico, en cartulina externa de las distintas variedades de cartones pluma y de las gommas de borrar estudiadas, caolín en cartulina de cartón pluma Gatorfoam® y talco en Coroplast®; el absorbente UV ha sido el 2-hidroxi-4-(n-octil-oxi)

benzofenona, comercializado como absorbente UV-531; y el agente espumante azodicarbonamida en espuma EVA.

7. La técnica Pyr-GC-MS ha servido para analizar todos los polímeros presentes en los materiales estudiados. El protocolo desarrollado y la puesta a punto de las condiciones de trabajo han resultado óptimos para su análisis e identificación.

Los resultados obtenidos han confirmado y complementado los obtenidos mediante espectroscopia FTIR-ATR. Asimismo, su gran sensibilidad ha hecho posible detectar e identificar los aditivos presentes en ciertos materiales, aún encontrándose éstos en bajas concentraciones. Este ha sido el caso de los ftalatos (plastificantes) detectados en el LDPE espumado (Cellaire®, Ethafoam® y Plastazote®), en la cara interna (HDPE) de la funda SECOL y en el adhesivo BEVA® 371 film. En ninguno de estos materiales este componente había sido detectado mediante FTIR-ATR.

Por otra parte, esta técnica ha permitido determinar la naturaleza de los comonómeros presentes en la estructura de los copolímeros, lo que ha facilitado la identificación del material. Igualmente, ha hecho posible identificar los componentes poliméricos presentes en mezclas de polímeros.

8. Las técnicas de análisis térmico han confirmado su interés en el estudio de los materiales investigados. Los análisis mediante TGA (DTGA) han resultado especialmente interesantes en la identificación de copolímeros. Además de determinar la naturaleza de cada comonómero ha sido posible cuantificar su porcentaje de participación en la cadena polimérica. Este ha sido el caso del copolímero EVA, presente en ciertas espumas y en el adhesivo BEVA® 371 film.

Respecto al adhesivo BEVA® 371 film, los porcentajes determinados han sido del 38,4% de acetato de vinilo y del 60,7% de etileno; mientras que en la espuma EVA han sido del 11,65% de acetato de vinilo y del 87,35% de etileno. Estas diferencias tan importantes, tienen relación con su uso práctico. Cuando se trata de adhesivos termofundibles, caso de la BEVA® 371 film, el porcentaje de acetato de vinilo puede llegar al 35-40%, mientras que cuando se trata de espumas amortiguadoras, caso de la espuma EVA, el porcentaje es muy inferior (entre 10 y 15%).

Igualmente en materiales compuestos, esta técnica de análisis ha resultado muy útil. Así, en el caso de la funda SECOL, material compuesto bicapa, se ha determinado el porcentaje de PET (57,12%) y de HDPE (42,29%).

Sin embargo, hay que señalar, que en el caso del adhesivo de sellado por calor Archibond® (PEMA-PMA), los resultados del análisis TGA (DTGA) no han resultado concluyentes debido a que la temperatura de descomposición del PEMA y del PMA es muy similar.

9. Los resultados de los análisis DSC, siempre apoyados en los análisis previos por TGA, ponen de manifiesto que muchos de los materiales analizados tienen un cierto porcentaje de cristalinidad. Como era de esperar, el polímero que alcanza valores más elevados de esta propiedad es el HDPE, concretamente el que conforma el soporte de la cinta Tyvek, que alcanza un 69,27% de cristalinidad. En este material, esta propiedad aporta una mayor resistencia al soporte de la cinta. En los materiales constituidos por LDPE los valores de esta propiedad se encuentran dentro del rango establecido en la bibliografía (40-45%).

Asimismo, el menos cristalino es el PET, cuyo valor es del 34,86% (p. ej. en fundas JCR). En este caso, esta baja cristalinidad supone una ventaja, puesto que favorece la transparencia del material y facilita la visualización de su contenido (fotografía, negativos, etc).

Se ha constatado que el poli(propileno) presente en los materiales estudiados (Propore®, Lampraseal® y soporte de PP celular) tiene un porcentaje de cristalinidad significativo (40-45%), lo que le confiere mayor resistencia. Asimismo, este dato indica que en estos casos el PP tiene cierta tacticidad.

Sin embargo, otros materiales han demostrado ser totalmente amorfos. Este ha sido el caso del Archibond® sin soporte y del adhesivo sensible a la presión de la cinta Tyvek®. Ambos están constituidos por polímeros que pertenecen a la categoría de los poliacrilatos, el primero es el copolímero poli(metilacrilato-etilmetacrilato) (PMA-PEMA) y el segundo el poli(acrilato de butilo). Este resultado demuestra la conformación atáctica de sus cadenas y esta característica es una ventaja puesto que favorece la elasticidad de la unión adhesiva que proporcionan.

10. Los análisis microscópicos [(ME, MO, SEM] han permitido estudiar en detalle la morfología de los materiales. En el caso de los materiales espumados se ha identificado la morfología de las células (abiertas o cerradas), su tamaño y el intervalo de separación entre las mismas. Mayoritariamente se trata de materiales de célula cerrada (Cellaire®, Ethafoam®, Plastazote® y varillas de polietileno), todos ellos de

LDPE, las espumas EVA, el soporte FOREX[®] de PVC, y el núcleo interno de PS del cartón pluma. Los únicos materiales espumados identificados de célula abierta han sido el núcleo interno del cartón pluma estándar, suministrado por Stem Museos y la esponja de maquillaje utilizada en tratamientos de limpieza en seco ambos de poliuretano-eter.

Respecto al tamaño de las células, éstos son muy variados, encontrándose dentro del rango de 1mm (Cellaire y Ethafoam) y 0,2mm (Plastazote), siendo este último el más rígido. En el caso de las dos variedades de Ethafoam[®] estudiadas, 220 y 400, las diferentes densidades que presentan, $35,2\text{kg}\cdot\text{m}^3$ y $64,1\text{kg}\cdot\text{m}^3$, respectivamente, no se pueden atribuir al tamaño de sus células, puesto que ambos son similares (alrededor de 1mm), sino al intervalo de separación entre las mismas 39 y $52\mu\text{m}$, respectivamente. Esta diferencia es responsable del Ethafoam[®] 400 sea más denso y, por tanto, más resistente.

11. En los materiales laminados tejidos se ha comprobado que son de tejido no tejido. Al tratarse de fibras de polímeros sintéticos, su morfología es tubular no existiendo diferencias asociadas a la composición del polímero. El entramado irregular y no compactado de las fibras de Polyfelt[®] (PET), unido al grosor del material (3 y 6mm) favorecen su uso en tareas de conservación de piezas tridimensionales, tales como indumentaria textil, y como forro de contenedores y embalajes. Comparativamente, las fibras del Reemay[®] (PET) son mucho más compactadas y planas. Estas características, unidas al grosor del material (espesor: 0,26mm), lo hacen muy apropiado para la manipulación de piezas, p. ej. documento gráfico, en tratamientos de lavado, o como lámina intermedia en procesos de aplicación de geles de limpieza.

En cuanto a los materiales laminares bicapa (Lampraseal[®] y Propore[®]), se ha constatado que ambas láminas son diferentes en cuanto su morfología: una de ellas es una membrana (cara interna) y la otra es un tejido no tejido (cara externa). Asimismo, se ha comprobado que la unión entre las capas se ha logrado mediante un proceso de troquelado. La morfología de las capa y el tipo de procesado es responsable de que este tipo de materiales pueda actuar como envoltorio transpirable de la humedad interna de la pieza y, al mismo tiempo, actúe como capa impermeable frente al agua.

Respecto al Lampraseal[®], hay que indicar que su denominación comercial como papel *tissue* de embalaje, debe derivar de la morfología de tejido no tejido de las

fibras de PP, puesto que ninguna de las láminas que la componen son de celulosa, ni un derivado de ésta.

12. Los resultados de los ensayos de tracción (tensión - deformación) han puesto de manifiesto diferencias importantes entre los materiales estudiados. En primer lugar hay que señalar que el tipo de procesado influye en la resistencia del material, tal y como se ha comprobado en el estudio comparativo del Cellaire® (lámina espumada de LDPE) y de la lámina lisa del Lampraseal® (LDPE laminado), en el que se ha constatado que el primero soporta una tensión de rotura menor que el segundo. Por tanto las células presentes en el material espumado son responsables de su menor resistencia. Sin embargo, en ambos materiales se ha comprobado que su alargamiento de rotura es elevado y del mismo orden (47-50%).

Como era de esperar, los materiales laminados de mayor resistencia a la tensión son los de PET. Las fundas JCR y SECOL tienen una tensión de rotura muy elevada y muy superior a la de las poliolefinas. Ambas presentan un comportamiento rígido y tenaz, siendo más tenaz el segundo.

13. El estudio de dos fundas fotográficas con la misma utilidad y distinta composición lleva a determinar cuál es la más adecuada. La funda JCR (PET) es un material que no adhiere grasa y es estable a la degradación por fotooxidación pero debido a la presencia de grupos polares en su composición química hace que tenga mayor atracción electrostática lo que es un inconveniente a la hora de su uso como fundas que albergan documento gráfico.

Como material alternativo se propone la funda SECOL, material laminado compuesto donde la parte interna que será la que se encuentre en contacto directo con la obra, es de HDPE que pese a ser más sensible a la fotooxidación que el PET, lo es menos que el LDPE. Además carece de grupos polares que disminuyen la atracción electrostática y al ser la parte interna no queda expuesta directamente a la radiación y la parte externa que será la expuesta al medio, es de PET, material más resistente a la fotooxidación y adhesión de grasa.

14. La metodología y protocolos de envejecimiento artificial acelerado aplicados en esta investigación han hecho posible comprobar el comportamiento a largo plazo de los materiales seleccionados.

En esta etapa de la investigación se ha vuelto a poner de manifiesto la importancia del uso de diferentes técnicas de análisis y el interés de la realización de ensayos mecánicos para un mejor conocimiento del comportamiento a largo plazo de estos materiales. Se ha podido establecer la relación existente entre la composición química de los materiales investigados y su comportamiento en las condiciones de envejecimiento acelerado ensayadas (envejecimiento por radiación lumínica y envejecimiento bajo la acción combinada de la temperatura y humedad).

15. Bajo la acción de la radiación lumínica (envejecimiento arco-Xenon) algunos materiales han resultado estables; este es el caso del Archibond® (sin soporte), un poli(acrilato de metilo-metacrilato de etilo), la funda de archivo JCR, un poli(etilen tereftalato) y el Lexan® compacto, un policarbonato.

Hay que señalar que en el caso de la funda fotográfica JCR, los análisis realizados por espectroscopia FTIR-ATR no han constatado cambios químicos; sin embargo, el análisis morfológico de las muestras envejecidas ha puesto de manifiesto la aparición de grietas y rupturas superficiales. Asimismo, los ensayos tracción-deformación han evidenciado una significativa disminución del esfuerzo y del alargamiento de rotura

Sin embargo, otros materiales han experimentado notables modificaciones en su composición química original, promovidas por procesos de fotooxidación. Este es el caso del poli(estireno) (núcleo espumado del cartón pluma), del poli(cloruro de vinilo), del poli(etileno) de baja densidad (Cellaire®) y del poli(propileno) (Propore®). En el caso del poli(etileno) de alta densidad (HDPE) (cara interna funda SECOL), las modificaciones químicas han sido muy leves.

16. El PE, PP y PS presentan en su estructura carbonos terciarios, que son puntos reactivos por los que se producen fácilmente procesos de oxidación, que dan lugar a la aparición de grupos cromóforos, especialmente grupos carbonilo ($C=O$), y dobles enlaces ($>C=C<$). Los análisis realizados por espectroscopia FTIR-ATR en los materiales envejecidos y la interpretación de los espectros obtenidos ha llevado a la conclusión que los cambios experimentados por estos materiales, están en concordancia con los mecanismos de degradación propuestos en la literatura.

En el caso de las poliolefinas se han identificado las bandas características de grupos carbonilo ($>C=O$) atribuidas a la formación de aldehídos, ésteres, γ -lactonas, cetonas y ácidos carboxílicos; también se ha identificado la banda asociada a la

formación de grupos vinilo ($\text{CH}_2=\text{CH}-$). En el caso del PS se han detectado bandas correspondientes a la formación de peroxiesteres, esteres insaturados, cetonas y cy polienos.

En cuanto al soporte FOREX[®], los cambios identificados tienen relación con el desarrollo de reacciones de eliminación y la consiguiente formación de compuestos insaturados (dobles enlaces conjugados), y la formación de ácido clorhídrico. Asimismo, en este material se ha constatado la exudación de plastificante.

Respecto a los grupos químicos identificados en estos materiales, hay que destacar la formación de compuesto ácidos y sus posibles efectos sobre los objetos con lo que están en contacto.

17. En el caso de las poliolefinas, mediante el análisis GPC se ha constatado que estas transformaciones van a acompañadas de una importante disminución del tamaño molecular del polímero, lo que a su vez está de acuerdo con los mecanismos de degradación de las poliolefinas.

18. Mediante las correspondientes medidas colorimétricas se ha confirmado que los procesos de fotooxidación van a acompañados de un amarilleamiento que en algunos casos es leve, por ejemplo en la poliolefinas, y en otros es muy importante (PS y PVC)

19. Mediante análisis microscópico (ME, MO y SEM) se ha comprobado que las transformaciones descritas van acompañadas de importantes cambios morfológicos que, en el caso de los materiales procesados como materiales espumados de célula cerrada, provocan su ruptura y la aparición de una evidente pulverulencia superficial (este es el caso del Cellaire[®], Plastazote[®], Ethafoam[®] y cartón pluma). Asimismo, en el caso del PP procesado en forma de fibra (Lampraseal[®] y Propore[®]) se ha constatado la acusada fragmentación de las fibras. Todos esos resultados confirman que la ruptura de las cadenas poliméricas, efecto producido a nivel molecular (efecto microestructural), se manifiesta en una fragmentación del material (efecto macroestructural).

Estos cambios morfológicos afectan a las propiedades mecánicas de los materiales, habiéndose constatado en todos los casos una disminución de la resistencia.

20. Los procesos de degradación de poliolefinas dependen del tipo de poliolefina (PP o PE) y también del procesado del material, estando este último relacionado con su morfología y con su espesor.

Cuanto menor es el espesor hay una mayor sensibilidad hacia el medio externo, siendo más susceptibles a la oxidación por lo que tendrán una disminución mayor de sus propiedades mecánicas. El estudio de tres materiales espumados de LDPE (Cellaire®, Ethafoam®220 y Ethafoam® 400) de distinto espesor indica que las variaciones cromáticas debido a procesos de oxidación son más acusadas en el de menor espesor (Cellaire®).

Comparando el comportamiento del Lampraseal® y del Propore®, se observa que en el primero la resistencia mecánica se ve más afectada que en el segundo. Este comportamiento puede atribuirse a que en el caso del Propore® hay una única capa de material de tejido no tejido, el efecto de fotooxidación se produce en las fibras que están en la cara externa y las dispuestas en el interior del material no se han visto afectadas.

La degradación de PP atendiendo a su estructura química, induce a una rápida y repentina oxidación más acusada que en el PE esto es debido a la presencia de carbonos terciarios. Por otra parte, cabe decir, que los análisis de GPC corroboran que en el Cell-Aire®, poli(etileno) de baja densidad, se produce una disminución del peso molecular promedio del orden de diez veces menor, mientras que en el Propore®, poli (propileno), disminuye de manera más discreta. Esto es debido al diferente procesado que presentan los materiales. El Cellaire® es un material espumado y el Propore® un material compacto, en este último caso la radiación arco-Xenon es sobre la superficie y no en el interior por lo que el alcance de la degradación es menor.

21. Es ciertos casos es necesario el estudio de los resultados del envejecimiento bajo variables controladas de H/T. Así es el caso de materiales poliméricos obtenidos por polimerización por etapas (condensación), dónde además del polímero resultante se forman otras moléculas de pequeño tamaño molecular como el agua y se pueden producir reacciones de hidrólisis, que generan acidez, con el envejecimiento.

Además también es interesante el estudio, bajo estas variables, de materiales dónde la temperatura a la que se somete el material es relevante en alguna de sus propiedades como la cristalinidad relacionada a su vez con la transparencia.

En el caso de las fundas de fotografía JCR, film de PET utilizado para la fabricación de bolsas que albergan documento gráfico, es indispensable que el material sea transparente, es decir un bajo índice de cristalinidad (en este caso 35%) y que esta se mantenga con el envejecimiento.

Para ello durante su procesado el material se somete a un enfriamiento rápido para evitar crecimiento cristalino y que se obtenga un material con grado de cristalinidad bajo, esto indica que la temperatura a la que se somete el material puede hacer que varíe la cristalinidad y por tanto la transparencia por lo que es necesario estudiar el comportamiento del material después de someterlo a un envejecimiento con control de la H/T.

Para el estudio de la variación de la cristalinidad de la funda JCR con el envejecimiento se estudian los ensayos de DSC del material envejecido con control de la H/T dónde se somete al material a una temperatura controlada (temperatura menor que la Tg teórica del PET), el termograma muestra dos picos, uno de ellos corresponde con la temperatura de adaptación de las dos regiones amorfas presentes en el material a la situación de equilibrio y el otro corresponde a la temperatura de fusión del material, a partir de la cual se calcula el porcentaje de cristalinidad observándose que la cristalinidad del material aumenta (38%) y por lo tanto disminuye la transparencia con el envejecimiento.

22. La estructura del BEVA® Film 371(principalmente mezcla de mezcla de EVA y resina cetónica) presenta grupos hidrolizables debido a su formación por policondensación por lo que es susceptible a que se produzcan reacciones de hidrólisis apareciendo productos de degradación ácidos que se constatan de manera más acusada con la variación de los espectros FTIR-ATR antes y después del envejecimiento bajo condiciones controladas de H/T.

23. En los materiales compuestos multicapa, el comportamiento observado depende de la composición de cada capa. La cara externa de las fundas de archivo SECOL constituida por poli(etilen tereftalato) resulta estable; asimismo, la cara interna, constituida por poli(etileno) de alta densidad (HDPE), experimenta una leve fotooxidación que apenas afecta sus valores cromáticos iniciales.

En cuanto al material compuesto multicapa, cartón pluma, existen en el mercado diferentes variedades de cartón pluma. Los resultados del estudio realizado

constatan que sus diferencias están determinadas por la naturaleza del núcleo espumado, poliestireno o poliuretano. A su vez la cartulina externa puede ser de celulosa (pasta química) con carga de calcita o de pasta semiquímica (contiene lignina) también con carga de calcita. Asimismo, hay cartones pluma en los que la cartulina externa lleva un recubrimiento de poli(acetato de vinilo).

Como consecuencia de su envejecimiento arco-Xenon, se ha comprobado que la cartulina externa de celulosa con carga de calcita no experimenta ninguna transformación y resulta totalmente estable. Sin embargo, la cartulina con restos de lignina (pasta semiquímica) experimenta un acusado amarilleamiento.

Se ha comprobado que la naturaleza celulósica de la cartulina externa del cartón pluma es responsable de la proliferación de microorganismos. Puesto que uno de sus usos más frecuente es como protector de la parte posterior de los lienzos, mediante su sujeción al reverso del cuadro mediante las pletinas que unen el lienzo al marco, es importante que exista una distancia de varios cm entre el lienzo al bastidor con el objeto de dejar una capa intermedia de aireación, y por tanto, evitar condiciones de condensación que proliferan el crecimiento de hongos y el contacto directo con la obra.

No obstante, en condiciones ambientales de elevada humedad, no será recomendable el uso de cartones pluma.

LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN ABIERTAS

Las conclusiones derivadas de esta Tesis, ponen de manifiesto que la metodología aplicada es totalmente adecuada para el estudio y comportamiento de los materiales poliméricos utilizados en Conservación del Patrimonio

Dentro de este contexto se propone continuar con las siguientes líneas de investigación:

-Ampliar el número de materiales, estudiados en esta Tesis, empleados en conservación preventiva, en procesos de embalaje, almacenamiento y exposición de obras patrimoniales, además de adhesivos utilizados en tareas de restauración.

-Desarrollar el estudio de la eficacia del uso de gomas de borrar, esponjas y paños de microfibrillas en tratamientos de limpieza en seco de pinturas mate y tejidos (limpieza en seco), aplicando la metodología descrita en diferentes productos que actualmente existen en el mercado, identificando su composición, su capacidad de actuación y los efectos de sus usos sobre la propiedades de las superficies tratadas.

Continuar los estudios que ya se han hecho para materiales como el FOREX[®], ampliando a los nuevos soportes elaborados con materiales sintéticos que actualmente se están utilizando como alternativa a los soportes fotográficos tradicionales.

BIBLIOGRAFÍA

Allen, N.S., Edge, M. y Horie, C.V. (1991). *Polymers in conservation*. En *Proceedings of an International Conference organized by Manchester Polytechnic and Manchester Museum del 17 – 19 Julio de 1991*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Areizaga, J., Cortázar, M.M., Elorza, J. M. y Iruin, J.J. (2002). *Polímeros*. Madrid: Síntesis.

Arjuanan, V., Subramanian, S., Mohan, S. (2003). Vibrational Spectroscopic Studies on Trans-1,4-polychloroprene. *Turkish Journal Chemistry*, 27, 423-431.

Barclay, R.; Bergeron, A.; Dignard, C. (1998). *Mount-making for Museums Objects*, Ottawa: Ed. Canadian Conservation Institute.

Barton (1991). *Hanbook of Solubility Parameters And Other Cohesion Parameters*. Australia: CRC Press.

BASF Poliuretanos Iberia S.A. (2012). Poliuretano proyectado. Celda cerrada vs celda abierta. Octubre 2012.

Blank, S. (1990). An Introduction to Plastics and Rubbers in Collections. *Studies in Conservation*, 35, pp. 53-63.

Berger, G.A., Zeliger, H.I. (1984). The procedure of developing an adhesive for paintings: the importance of valid tests, en N.S. Brommelle, E. Pye, P. Smith (eds): *Adhesives and consolidants: preprints of the contributions to the Paris Congress, 2-8 September 1984* (pp. 13-17). London, United Kingdom: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.

Berger, G.A. (1978). Consolidation of delaminating paintings. En *International Council of Museums (Eds), Preprints of ICOM Committee for Conservation 5th triennial meeting. Zagreb, 1-8 October 1978* :(pp. 19). Paris: International Council of Museums.

Berger, G.A. (1978). Preventive conservation of painted objects. En *International Council of Museums (Eds), Preprints of ICOM Committee for Conservation 5th triennial meeting. Zagreb, 1-8 October 1978* :(pp. 13). Paris (Francia): International Council of Museums.

Beyer, H., Walter, W. (1987). *Manual de Química Orgánica*. Barcelona: Editorial Reverté.

Beltran, M. y Marcilla, A. (2012). *Tecnología de Polimeros*. Alicante:Publicaciones Universidad de Alicante.

Berger G (1984). Importance des test de validité pour la selection d'un adhesive pour peintures. En Brommelle, N.S., Pye, E., Smith, P. y Thomson, G. (eds.), *Adhesives and Consolidants* X Congreso del IIC. (pp 13-17.) Paris: International Institute for Conservation.

Beyer, H.y Walter, W. (1987). *Manual de Química Orgánica*. Barcelona: Reverte.

Billmeyer, S. (1975).*Ciencia de los polímeros*. Barcelona: Reverté.

Bolgar, M., Hubball, J., Groeger, J.y Meronek, S. (2007) *Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives*. London: CRC Press.

Braun, D. (2013). *Simple methods for the identification of plastics. 5 Edition*. Munich: Carl Hanser Verlag.

Brommelle N.S, Pye E., Smith P.y Thomson, G. (Eds) (1984). *Adhesives and Consolidants*. London: International Institute for Conservation (IIC).

Brydson, J.A. (1995). *Plastics Materials*. Sexta edición.Oxford: Butterworth Heinemann.

Burrell, H. (1968). The Challenge of the Solubility Parameter Concept. *Journal of Paint Technology*, 40(520).

Burrell, H. (1955).Solubility parameters for Film Formers. *Official Digets*, 27, 726-758.

Calvo Manuel, A. (2003). *Conservación y Restauración: Materiales, técnicas y procedimientos: de la A a la Z*. Barcelona: E. del Serbal.

Capella, P. Artigas, J.M. y Pujol, J. (2002.). *Fundamentos de colorimetría*. Valencia Ed Universidad de Valencia.

Cappitelli, F.y Shashoua, Y.y Vassallo, E. (2006). Macromolecules in Cultural Heritage. *Macromolecular Symposia*, 238(1), 1-104.

Celina, M.C. (2013). Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability*, 98 (12), 2419-2429.

CIE Technical Report (2007). *Colorimetry*. Part 4 CIE 1976 L*a*b* Colour Spaces. Standard CIE S 014-4/ E:2007 (3rd ed.). CIE Central Bureau, Vienna.

CIE Publication 15:2004 (2004). *Colorimetry*, CIE Central Bureau (3rd ed.), Vienna

Cocca, M, D'arienzo, L., D'orazio, L., Gentile, G.y Martuscelli, E. (2004). Polyacrylates for conservation: chemico-physical properties and durability of different commercial products. *Polymer Testing*, 23, 333-342.

Coxon, H. (1993). Practical Pitfalls in the Identification of Plastics. En D.W. Grattan (Ed.): *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials. Symposium '91* (pp. 395-410) Ottawa: Canadian Conservation Institute.

Cruz-Pinto, J.J.C., Carvalho, M.E.S., Ferreira, J.F.A. (1994). The Kinetics and mechanism of polyethylene photooxidation. *Angewandte Makromolekulare Chemie*; 216 (1), 113-133.

Cudell, A., Vega, R., Van Oosten, T. y Laganá, A. (2011). Strategies for conservation of cellulose acetate artworks. a case of study of two plastics books. En 16th Internacional Conference CC-ICOM. Lisboa.

Cheng, F.Y. (2006). Rubber eraser and method of fabrication, US Patent con número de publicación 2006/0052500 A1. Del 9 de marzo de 2006.

Chércoles, R., San Andrés, M., De la Roja, J.M. y Gómez, M.L. (2009). Analytical Characterization of Polymers used in Conservation and Restoration by ATR-FTIR. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, 2082-2096.

Chércoles, R., San Andrés, M., De La Roja, J.M.y Gómez, M.L. (2009). Analytical characterization of polymers used in conservation by ATR-FTIR spectroscopy. En *Abstracts of Technart 2009, Non destructive and microanalytical techniques in Art and Cultural Heritage* (p 158). Grecia.

Chodak, I., Lazar, M., Capla, M. (1991). *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 29, 581-583.

Dalmau, C.; García Fernández-Villa, S. (2001): Cellular Polycarbonate: Application as a rigid support for paintings on canvas, *En Proceedings 3rd International Congress on Science and Technology for the safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin* .(pp. 1-6). Alcalá de Henares: Universidad.

Daudin-Schotte, M., Van Keulen, H. (2014). Dry Cleaning: Research and Practice. En. Van den Berg, K. J., Burnstock, A., de Keijzer, M., Krueger, J., Learner, T., de Tagle, A., Heydenreich, G. (eds), *Issues in Contemporary Oil Paint*,(pp. 363-372). New York: Ed Springe.

De La Roja, J.M., San Andrés, M., García Fernández-Villa, S., Santos, S., Magallanes, L. y Cano, E. (2013). Degradation of plastics artifacts: case study of a "drafting machine" made of different cellulosic plastics. En M. A. Rogerio, M. Lazzari y E. Cano (Eds), *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage* (pp. 143-146). London: CRC Press, Taylor & Francis Group.

Delcroix, G. (1985). Données Générales sur les Polymères Synthétiques. En *Produits synthétiques pour la conservation et la restauration des oeuvres d'art* (pp. 11 – 40). Berna: V. P. Haupt, SCR – Association suisse de Conservation et Restauration.

Derrick, M. R., Stulik, D. y Landry, J.M. (1999). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Doménech-Carbó, M.T., Bitossi, G., Osete-Cortina, L., de la Cruz-Cañizares, J. y Julia Yusá-Marco, D. (2008) Characterization of polyvinyl resins used as binding media in paintings by pyrolysis–silylation–Gas chromatography–Mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391, 1371-1379.

Doménech-Carbó, M.T., Yusá-Marco, D. J., Bitossi, G., Silva, M. F., Mas-Barberá, X. y Osete-Cortina, L. (2008). Study of ageing of ketone resins used as picture varnishes by FTIR spectroscopy, UV–Vis spectrophotometry, atomic force microscopy and scanning electron microscopy X-ray microanalysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391, 1351-1359.

Domenech Carbó, M.T y Yusa Marco, D.J. (2006). *Aproximación al análisis instrumental de pigmentos procedentes de obras de arte*. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid.

Doménech-Carbó, M.T, Doménech-Carbó, A., Gimeno Adelantado, J. V.y Boch Reig, F.(2001).Identification of Synthetic Resins Used in Works of Art by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 55(12), 1590-1602.

D´orazio, L., Gentile, G., Mancarella, C., Martuscelli, E. y MASSA, V. (2001).Water-dispersed polymers for the conservation and restoration of Cultural Heritage: a molecular, thermal, structural and mechanical characterization. *Polymer Testing*, 20, 227-240.

Eastabrook, E. (1989). Considerations of the effect of erasers on cotton fabric. *Journal of American Institute for Conservators*, 28, (2), 79-96.

Eaton, L.y Meredith, C. (Eds) (1988). *Preprints of the Contribution to the Modern Organic Materials. 14 - 15 April*. Edinburgh: Scottish Society for Conservation & Restoration.

Edwards, H.G.M., Jhonson, A.F.y Lewis, I.R. (1993). Raman Spectroscopic Studies of Pedigree Doll Disease. *Polymer Degradation and Stability*, 41, pp. 257 - 264.

Engelsmann, S.; Spalding, V. Peters, S. (2010): *Plastics in Architecture and Construction*. Basel: Ed. Birckhäuser.

Erhan,S. M., Kleiman, R. (1993). Factice from Oil Mixtures. *Journal of American Oil Chemists´ Society*, 70, (3), 309-3011.

Fabiyl J.S., McDonald A.G., Stark N.M. (2007): Surface Characterization of Weathered Wood-Plastic Composites Produced from Modified Wood Flour. En *Proceedings 9th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites*, (pp. 271-275). Toronto: Centre for Materials and Manufacturing.

Feller, R. L. (1994.). *Accelerated Aging. Photochemical and Thermal Aspects*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute

Feller, R. L., Curran, M. y Bailie, C. (1981) Photochemical studies of methacrylate coatings for the conservation of museum objects. En S.P.Pappas and F.H. Winslow (Eds), *Photo-degradation and photostabilization of coating* (pp.182-1969). Washington: American Chemical Society Symposium ACS Series 151.

Feller, R.L. (1977). Stages in the Deterioration of Organic Materials, in J.C. Williams Ed., *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, Advances in Chemistry Series 164 (pp 314-335). Washington.

Feller, R. L. (1975). Studies on photochemical deterioration. En 4th triennial meeting, Venice, 13-18 October 1975 preprints. ICOM committee for conservation

Feller, R. L. (1975). Speeding up photochemical deterioration. *Bulletin de l'Institut royal du patrimoine artistique*, 15, 135-150

Feller, R. L. and Bailie, C. W. (1966). Studies of the effect of light on protective coatings using aluminum foil as a support: determination of ratio of chain breaking to cross-linking. *Bulletin of the American Group – IIC*, 6(1), 10-12

Forrest, M. J. (2002) Analysis of Plastics. *Rapra Review Reports*, 13 (5).

García Fernández-Villa, S., López Rey, M., de la Roja, J.M., San Andrés, M. (2014). Evaluación de sistemas de limpieza en seco sobre pinturas mates contemporáneas. En *Actas XV Jornadas de Conservación de Arte Contemporáneo* (pp. 137-151). Madrid: Ed MNCARS

García Fernández-Villa, S. (2010): Los plásticos en el arte y el diseño hasta 1945: historia, tecnología, conservación e identificación. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Bellas Artes UCM. Dirigida por Margarita San Andrés Moya.

García Fernández – Villa, S., San Andrés Moya, M., De La Roja, J.M. (2010). Conservar el diseño industrial contemporáneo: problemas prácticos en la identificación de piezas de plástico. En *Actas XI Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo* (pp. 283-308). Madrid: MNCARS.

García, S. (2009): Los polímeros en la época de difusión de los estilos artísticos. *Arte Individuo y Sociedad*, 21, 27-36.

García Fernández – Villa, S., San Andrés Moya, M., De La Roja, J.M. (2008). Procesos y efectos de la degradación del PVC plastificado. En *Actas 9ª Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo* (pp. 47 – 58). Madrid: MNCARS.

García, S. (2007): Los primeros polímeros que irrumpen en el panorama escultórico hasta el advenimiento de la segunda guerra mundial. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8(3), 182-187.

García Fernández – Villa, S. y San Andrés Moya, M. (2006). Problemática asociada a la conservación de los materiales plásticos de moldeo, *Pátina*, 13-14, 65 – 74.

García Fernández – Villa, S. y San Andrés Moya, M. (2005). Original patents as an aid to the study of the composition and the conservation of semi-synthetic plastics. *Journal of the American Institute for Conservation*, 44, 95-102.

García Fernández – Villa, S. y San Andrés Moya, M. (2002). El plástico como Bien de Interés Cultural (I). Aproximación a la historia y composición de los plásticos de moldeo naturales y artificiales. *Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, 40 y 41, 59-79.

Geissman, T.A (1974). *Principios de química orgánica*. Barcelona: Reverté.

Genestar, C. y Cifre, J. (2002). Thermal Analysis for the characterization of grounds used in works of art. Preliminary results. *Thermochimica Acta*, 285(1-2), 117-126

Gettens, R.J. y Stout, G.L. (1966). *Painting materials. A Short Encyclopaedia*. New York: Dover Publications.

Geuskens, G., Baeyens-Volant, D., Delaunois, G., Lu-Vinh, Q., Piret, W., David, C. (1978). Photo-Oxidation of Polymers-I. A Quantitative study of the chemical reactions resulting from irradiation of polystyrene at 253.7nm in the presence of oxygene, *European . Polymer. Journal*. 14, 291-297.

Gómez, M., San Andrés, M., Chércoles, R., De la Roja, J. M., Santos, S., García, P., Sánchez, J., García, E., Ceballos, L., Borrego, P. y Argerich, I. (2011). Revisión crítica de los materiales poliméricos en contacto con los bienes del Patrimonio Cultural. En *Preprints (CD) Scientific Research Group, 16th Internacional Conference CC-ICOM del 19 al 23 de Septiembre de 2011* (pp1-10). Lisboa (Portugal).

Gómez González, M.L. (1994). *Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Madrid: Ed. Ministerio de Cultura.

Grattan, D. (1991). *Saving the twentieth century: the conservation of modern materials*. En Grattan, D. (Ed), *Proceedings of a conference Symposium '91*. Ottawa: Canadian Conservation Institute.

Groeninckx, G., Berghmans, H. and Smets, G. (1976). Morphology and modulus-temperature behavior of semicrystalline poly(ethylene terephthalate) (PET). *Journal. Polymer. Science. Polymer. Physics Edition*. 14 (4), 591-602.

Gugumus, F. (2000). Thermolysis of polyethylene hydroperoxides in the melt 1. Experimental kinetics of hydroperoxide decomposition. *Polymer, Degradation and Stability*. 69 (1), 23-34

Gugumus, F. (2002). Thermolysis of polyethylene hydroperoxides in the melt 5. Mechanisms and formal kinetics of product formation. *Polymer, Degradation and Stability*. 76(3), 381-381.

Gugumus F. (2007). Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 30: Formal kinetics of γ -lactone formation at a constant rate. *Polymer, Degradation and Stability*. 92(1), 158-175.

Gulmine, J.V., Janissek, P.R., Heise, H.M., Akcelrud, L. (2003). Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer, Degradation and Stability*. 79, 385-397.

Halim Hamid, S. (2000): *Handbook of polymer degradation*. New York: Marcel Dekker.

Hannah, R.W., Mayo, D.W. (2004). Infrared Spectra of Polymers. En Mayo, D. W., Miller, F.A., Hannah R. W. (eds.), *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra* (261-262). New Jersey: Ed. John Wiley & Sons.

Hansen, C.M. (1967). The three dimensional solubility parameter- key to paint component affinities, solvents plasticizers, polymers and resins. *J.Paint Technology* 39 (505), 104-117.

Hatchfield, D. (2002). *Pollutants in the museum environment: practical strategies for problem solving in design, exhibition and storage*. London: Archetype Publications.

Haupt V.P. (1985). *Produits synthétiques pour la conservation et la restauration des oeuvres d'art*, Berna: SCR.

Hesse, M., Meier, H. y Zeeh, B. (1995). *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica*. Madrid: Ed. Síntesis.

Horie, K., Tanaka, S., Naganuma, Y y Kato, C. (2003). Surface modifications of vinyl polymers by vacuum UV light irradiation. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 16(2), 165-170.

Horie, K., Barón, M., Fox, R.B., He, J., Hess, M., et. al. (2003). Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC recommendations 2003). *Pure and Applied Chemistry*. 76 (4), 889-906.

Horie CV (1994). *Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*. Oxford: Butterworth Heinemann.

Hufnagl, F. (1998.): *Plastics+Design*. Stuttgart: Ed. Arnoldsche.

Hutchinson, J.M. (1995). Physical aging of polymers. *Progress in Polymer. Science*. 20 (4), 703-760.

Hildebrand, J.H. y Robert, L. S. (1950). *The Solubility of Nonelectrolytes*. 3rd ed. New York: Reinhold Horta Subyaga, A. (1991). *Macromoléculas*, Vol. 2. Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia.

Jacques, L. F. E. (2000). Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings. *Progress in polymer science*, 25, 1337-1362.

Jenkins, A.D., Jones, R.G. y Moad, G. (2010). Terminology for Reversible-deactivation Radical Polymerization Previously Called "Controlled" Radical or "Living" Radical Polymerization (IUPAC Recommendations 2010). *Pure Applied. Chemistry*, 82(2), 483-491.

Juanes, D., Martín de Hijas, C. y Gómez, A. (2008). Aplicaciones de la microscopía óptica y electrónica de barrido. En *La Ciencia y el Arte. Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico* (pp 68-80.). Madrid: Ed. Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones Información y Documentación. Ministerio de Cultura.

Kalpakjin, S.; Schmid, S.R. (2002): *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*. Mexico: Person Education.

Karlsson, S., Hakkarainen, M., Albertsson, A.C. (1997). Dicarboxylic Acids and Ketoacids Formed in Degradable Polyethylenes by Zip Depolymerization through a Cyclic Transition State. *Macromolecules*. 30, 7721-7728.

Katime, I. (1994). *Química Física Macromolecular*. Bilbao: Servicio Editorial del País Vasco.

Kaufman, M. (1963). *The first Century of Plastics - Celluloid and its Sequel*. London: The Plastics & Rubber Institute.

Keneghan, B.y Egan, L. (2008). *Plastics. Looking at the Future and Learning from the Past*. London: Archetype Publications.

Khabbaz, F., Albertsson, A.Ch., Karlsson S. (1999).Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer, Degradation and Stability*.63, 127-138.

Koenig, J.L. (2001). Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers. *Rapra Review Reports*, 12 (2).Report 134

Kroustallis, S.K. (2008). *Diccionario de materias y Técnicas (I)*. Madrid: Ed. Secretaría General Técnica, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación.

Kuzina, S.I., Mikhailov, A.I. (1998). The photo-oxidation of polymers - 3. The main reaction of chain propagation in polystyrene. *European Polymer Journal*. 34(8), 1157-1162.

Kuzina, S.I., Mikhailov, A.I. (2001). Photo-oxidation of polymers 4. The dual mechanism of polystyrene photo-oxidation: a hydroperoxide and a photochaine one. *European Polymer Journal*. 37 (11). 2319-2325.

Lavédrine, B.; Fournier, A.; Martin G. (2012.): *Preservation of plastic artefacts in museum collections*. Paris: Ed. CTHS. Comité des travaux historiques et scientifiques.

Lacoste, J., Carlsson, D.J., Falicki, S., Wiles, D.M. (1991). Polyethylene hydroperoxide decomposition products. *Polymer Degradation and Stability*. 34 (1-3), 309-323.

Lazzari, M., López Morán, T., Sanmartín Sánchez, P., Pérez Vasquez, T., López Quintela, M. A. (2005). Un avance en el departamento de Conservación y Restauración del Centro Galego de Arte Contemporáneo: estudio del envejecimiento de obras en materiales plásticos. En *Proceedings II Congreso Grupo Español del IIC. Investigación en Conservación y Restauración*, pp 367-372. Barcelona: Museo Nacional de Arte de Catalunya.

Lazzari, M., Ledo-Suárez, A., López, T., Scalarone, D., López-Quintela, M.A. (2011). Plastic matters: an analytical procedure to evaluate the degradability of contemporary works of art. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399, 2939-2948.

Learner, T.J.S. (2004). *Analysis of Moderns Paints*. Los Angeles (California): The Getty Conservation Institute.

Learner, T.J.S. (2001). The analysis of synthetic paints by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS). *Studies and Conservation* 46, 225-241

Lee, S. B., Bogaard, J., Feller, R. L. (1989). Darkening of paper following exposure to visible and near-ultraviolet radiation, *Journal of the American Institute for Conservation*. 8 (1), 1-18.

Leidner, J., Cook, D.G., Rodrigo Pineiro, L. (2002). Eraser, US Patent con número de publicación 6, 441, 091 B1. 27 de agosto de 2002.

Lemaire, J., Arnaud, R. y Gardette, J.L. (1991). Low temperature thermo-oxidation of thermoplastics in the solid state. *Polymer Degradation and Stability* 33(2), 277-294.

Liang C.Y. (1972): Infrared spectroscopy and physical properties of cellulose. En R.T. O'Connor (Ed), *Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose*, New York: Marcel Dekker.

Lisperguer, J., Pérez, P., Urizar, S. (2009). Structure and thermal properties of lignins: characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 54 (4), 460-463

Lokensgard, E. (2009). *Industrial Plastics. Theory and Applications 5ª Ed*. New York: Delmar.

- Maddams, W. F. (1994). A review of Fourier transform Raman spectroscopic studies of polymers. *Spectrochimica Acta, Part A*, 50(11), 1967-1986.
- Marco, C., Blancas, C. (2002). Degradación de polipropileno isofáctico en disolución con peróxido orgánico. *Revista Plásticos Modernos*. 554, 176-184.
- Marvel, C.S. (1962). *Introducción a la Química Organica de Las Macromoleculas de Síntesis*. Madrid: Ed Reverté.
- Masschelein-Kleiner, L. (1978). *Liants, Vernis et Adhesives Anciens*. Bruselas : Ed. Institute Royal du Patrimoine Artistique.
- McNeill, I.C. (1992). Fundamental Aspects of Polymer Degradation. En Allen, N.S., Edge, M., Horie, C.V.(eds), *Polymers in Conservation* (pp.14-31). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Melgosa G. M., Pérez, M. M., Yebra, A.; Huertas, R. e Hita, E. (2001). Algunas reflexiones y recientes recomendaciones internacionales sobre evaluación de diferencias de color. *Optica Pura y Aplicada*, 34, 1-10.
- Murphy, J. (2001). *Additives for plastics handbook*. Oxford: Elsevier.
- Mills, J., White, R. (1996). *The Organic Chemistry of Museum Objects*. London: Ed. Butterworths – Heinemann.
- Moldoveanu, S.C. (2005): Analytical Pyrolysis of synthetic organic polymers. *Techniques and instrumentation in analytical chemistry*. Vol 25 (pp 675-683).Winston-Salem (USA): Elsevier.
- Morgan, J. (1991). *Conservation of Plastics*. London: Plastics Historical Society.
- Nallasamy, P., Anbarasan, P.M., Mohan, S. (2002). Vibrational Spectra and Assignments of Cis- and trans-1,4-Polybutadiene. *Turkish Journal Chemistry*, 26,105-111.
- Nicholson, J.W. (1991). *The Chemistry of Polymers*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Norma UNE-EN ISO 4892-2. (2013) *Plásticos. Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio. Parte 2: Lámparas de arco de xenón* (ISO 4892-2: 2013).

Norma UNE-EN ISO 9142. (2003) Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints (ISO 9142: 2003).

Norma UNE-EN ISO 5272-3 (1995). *Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas* (ISO 527-3: 1995).

Odegard, N., Carroll, S. y Zimmt, W. S. (2000). *Material characterization tests for objects of art and archaeology*. London: Archetype Publications.

Odlyha, M. (2011). Introduction to the Preservation. *Journal of Thermal Analytical Calorimetry*, 104, 399-403.

Odlyha, M. (2000). Thermal Analysis. En E. Ciliberto and G. Spoto (Eds.), *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology* (pp. 279-319). New York: J. Wiley & Sons.

Pan, Z., Chou, I.M., Burrus, R.C. (2009). Hydrolysis of polycarbonate in sub-critical water in fused silica capillary reactor with *in situ* Raman spectroscopy. *Green Chemistry*. 11, 1105-1107.

Paris, C., Lecomte, S. y Coupry, C. (2005). ATR-FTIR spectroscopy as a way to identify natural protein-based materials, tortoiseshell and horn, from their protein-based imitatio, galalith. *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 532 – 538.

Pelikan (1995). Goma de borrar. Patente con número de publicación 2 457 940. 01 de Diciembre de 1995.

Peris Vicente, J. (2007): Estudio analítico de materiales empleados en barnices, aglutinantes y consolidantes en obras de arte mediante métodos cromatográficos y espectrométricos. Tesis Doctoral Universidad de Valencia, Facultad de Químicas, Departamento de Química Analítica.

Priestly, J. (1770): *A Familiar Introduction to the Theory and Practice of Perspective*. p.XV, preface. London: Printed by J. Jhonson and Payne.

Quye, A.y Williamson, C. (1999). *Plastics: Collecting and Conserving*. Edinburgh: NMS Publishing Limited.

Quinn Jr. F. A., Maandelkern L. (1958): Thermodynamics of Crystallization in High Polymers: Poly-(ethylene). *Journal of the American Chemical Society*, 80 (13), 3178-3182.

Ranby, B., Lucki, J. (1980). New aspects of photodegradation and photo-oxidation of polystyrene. *Pure & Applied Chemistry* 52: 295.

Rotaeché, M. (2011). *Conservación y restauración de materiales contemporáneos y nuevas tecnologías*. Madrid: Editorial Síntesis.

Rotaeché, M. (2007). *Transporte, Depósito y Manipulación de Obras de Arte*. Madrid: Editorial Síntesis.

Rubio Encinas, M.J. y Moragues Terrades, A. (1990). *Descriptiva de Polímeros Sintéticos*. Madrid: Servicio de Publicaciones E. T. S. Ingenieros de Caminos.

Samet, W. (1989). *Painting Conservation Catalog, Vol.1, Varnishes and surface Coatings*. EEUU: Ed. American Institute for Conesevation.

San Andrés, M., Baonza, V.G., Montoro, O.R., Bouzas, A., Chércoles, R., Taravillo, M.y De La Roja, J. M. (2013). Synthetic Polymers and Cultural Heritage. Analytical Approach by Raman Spectroscopy. En *Book of Abstracts 7th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archeology. RAA2013*. (pp.112-113). Ljubljana.

San Andrés, M., Chércoles, R., Santos, S., de la Roja, J.M., Domínguez, C.y Gómez, M. (2013). Materials made from Polyolefins used in tasks of Preventive Conservation. A comparative study of their long-term behavior. En M. A. Rogerio, M. Lazzari y E. Cano, (eds), *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage* (pp 341-344). Londres: Taylor & Francus Group.

San Andrés, M., Gómez, M.L., Chércoles, R., De la Roja, J.M., del Egido, M. (2011). Propuesta de evaluación de materiales poliméricos usados en la conservación de objetos patrimoniales. En *La Ciencia y el Arte III. Ciencias Experimentales y Conservación del Patrimonio Histórico*. (pp. 217-238). Madrid: Ed. Secretaría General Técnica.

Subdirección General de Publicaciones Información y Documentación (Ministerio de Cultura).

San Andrés, M., Chércoles, R., Gómez, M.L. y De La Roja, J.M. (2010). Materiales sintéticos utilizados en la manipulación, exposición y almacenamiento de Obras de Arte y Bienes Culturales. Caracterización por espectroscopía FTIR-ATR. En *Actas X Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo* (pp. 33-51). Madrid: MNCARS.

San Andrés, M.; J.M. de la Roja, J. M.; Chércoles, R.; Gómez, M.; Baonza, V.G. (2010): Envejecimiento con radiación UV de un cartón pluma neutro. Estudio de su evolución cromática y composición. *Óptica Pura y Aplicada*, 43 (4), 219-227.

San Andrés, M. y García Fernández-Villa, S. (2008). Patents as a source of documentation for studying artistic technology. En S. Kroustallis, J.H. Townsend, E. Cenalmor, Ad. Stijman, M. San Andrés (Eds.), *Art Technology. Sources and Methods*. (pp. 64-74). London: Archetype Publications.

San Andrés, M. y de la Viña, S. (2004). *Fundamentos de química y física para la Conservación y Restauración*. Madrid: Síntesis.

San Andrés Moya, M. (1995). Barnices artísticos. Investigaciones relacionadas con su composición, propiedades y posibles aditivos inhibidores de sus reacciones de degradación. *Patina*, 7, 94-100.

San Martín Sánchez, P., Lazzari, M., López Morán, T., López Quintela, M.A. (2004). Estudio de la caracterización y envejecimiento simulado de los materiales utilizados en la Obras de Arte Contemporáneo 1:9, CGAC. Un proyecto de Karin Sander. En *actas XV Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, pp 763-766. Murcia: Conserjería de Educación y Cultura. Dirección General de Cultura. CAM.

Santos, S. De La Roja, J.M, San Andrés. (2012). M. Ensayos Previos integrados en el proyecto de conservación- restauración de una escultura de Salvador Victoria. En *Actas de 13 Jornadas de Conservación de Arte Contemporáneo* (pp. 117-129) .Madrid: MNCARS.

Sanz, E., García, M.A. y Chércoles, R. (2010). Métodos analíticos desarrollados en el IPCE para el estudio de bienes culturales basados en la Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier y Técnicas Cromatográficas. En *La Ciencia y el Arte II. Ciencias*

Experimentales y Conservación del Patrimonio Histórico (pp44-58). Madrid: Secretaría General Técnica. Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación (Ministerio de Cultura).

Sathasivam, K., Hakim Mas Haris, M. R., Mohan, S. (2010). Vibrational Spectroscopic Studies on Cis-1,4-polychloroprene. *International Journal of ChemTech Research*, 2, (3), 1780-1785.

Schaeffer, T. (2002). *Effects of Light on Materials in Collections*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Schlichting, C. (1994): Working with polyethylene foam and fluted plastic sheet, *CCI Technical Bulletin*, 14. Ottawa: Ed. Canadian Conservation Institute.

Schossler, P., Isabel Fortes, I.A, Cura D'ars de Figueiredo J., Carazza, F. y Cruz Souza, L.A. (2013).Acrylic and Vinyl Resins Identification by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry: A Study of Cases in Modern Art Conservation. *Analytical Letters*, 46, (12), 1869-1884.

Schwanninger M, Rodrigues JC, Pereira H, Hinterstoisser B. (2004): Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrat Spectrosc*, 36: 23-40.

Selwitz, C. (1998). *Cellulose Nitrate in conservation*. California: The Getty Conservation Institute.

Selwitz, C. (1992). *Epoxy Resins in stone conservation*. California: The Getty Conservation Institute.

Setnescu, R., Jipa, S., Osawab, Z. (1998). Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins- I. Thermal induced degradation of additive-free polyolefins. *Polymer, Degradation and Stability*, 60, (2,3), 377-383.

Seymour, R. B. y Carraher, Ch. E. (1998). *Introducción a la Química de los Polímeros*. Barcelona: Ed. Reverté.

Shashoua, Y. (2001). *Inhibiting the deterioration of plastized poly(vinyl chloride). A museum perspective*. Ph.D. Thesis. Copenhagen:Danish Polymer Center, Technical University of Denmark.

Shashoua, Y. (2008). *Conservation of Plastics. Materials Science, Degradation and Preservation*. Oxford: Ed. Butterworth Heinemann.

Shriver, D.F., Atkins P.W. y Langford, C.H. (1998). *Química Inorgánica II*. Barcelona: Reverté.

Skeist I (1990) Handbook of adhesives. New York: Van Nostrand Reinhold.

Skoog, D.A. y WEST, D.M. (2001). *Principios de Análisis Instrumental, 5ª ed.* Mexico: McGraw-Hill.

Smith, W. (1998). *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Madrid: McGraw and Hill.

Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts, 3rd edn.* Chichester: Wiley.

Sousa, A.R., Amorim, K.L.E, Medeiros, E.S., Melo, T.J.A., Rabello, M.S. (2006). The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*. 91(7), 1504-1512.

Striegel, M., Hill, J. (1996). *Thin Layer Chromatography for Binding Media Analysis*. Los Angeles: Ed. Getty Conservation Institute.

Stuart, B.H. y Thomas, P.S. (2000). The characterization of plastic used in a Gabo sculpture. *Polymer Testing*, 19,953-957.

Stuart, B.H. (2002). *Polymer analysis*. Chichester: Wiley.

Stuart, B.H. (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation*. New York: J, Wiley & Sons, Ltd.

Tétreault, J. (2003). *Airbone Pollutants in Museums, Galleries and Archives: Risk Assessment, Control Strategies and Preservation Management*. Ottawa: Ed Canadian Conservation Institue.

Titow, W.V. (1998). *Technological Dictionary of Plastics Materials*. Oxford: Pergamon, Elsevier Science.

Tobolsky, A.V. (1960). *Properties and structures of polymers*. New York: John & Willey and sons.

Van Der Weerd, J., Boon, J. y Heeren, R. (2004). Preparation methods and accessories for infrared spectroscopic analysis of multi-layer paint films. *Studies in Conservation*, 49, 193-210.

Van Oosten, T. (2011). *PUR Facts. Conservation of Polyurethane Foam in Art and Design*. Amsterdam: Ed. Amsterdam University Press.

Van Oosten, T. B., Fundeanu, I. Bollard, C., de Castro, C., Laganá, A. (2008): Lights out! The conservation of polypropylene wall tapestries. En Keneghan, B., Egan, L. (Eds), *V & A conference: Plastics: Looking at the future, Learning from the past*. (pp 97-106). London: Archetype publications Ltd.

Van Oosten, T.; Shashoua, Y.; Waenting, F. (2002): *Plastics in Art: History, Technology, Preservation*. München: Ed. Siegl.

Van Oosten, T., Shashoua, Y., Waentig, F. (2001). Plastics in art: history, technology, preservation. En *Proceedings Interim Meeting of the ICOM-CC Modern Materials Working Group (12 – 14 March de 2001)*. Cologne: ICOM-CC.

Van Oosten, T. (1999). Identifying plastics: Analytical Methods. En A. Quye, C. Williamson (eds.), *Plastics: Collecting and Conserving*. (pp 70-83). Cambridge: Ed. NMS Publishing Limited.

Vašek, L. (2006). Photodegradation of Polyolefins. Tesis Doctoral de Licenciatura. Universidad Tomas Bata en Zlín.

Vega Hortelano, S. Adhesivo de Fusión en Caliente. Patente con número de publicación 2 457 940. 29 de Abril de 2014

Verleye, G. A. L., Roeges, N. P. G. y De Moor, M. O. (2001). *Easy identification of plastics and rubbers*. Shawbury, United Kingdom: RAPRA Technology Ltd.

Weissmann, K., Smith, H., Krüger, F. (1989). Goma de borrar, Patente Europea Nº ES 2 077 567. Del 27 de agosto de 1989.

Wendlandt, W. (1974). *Thermal Methods of Analysis*. 2ª ed. New York.

Widmann, G. (2001). Información TA: Interpretación de curvas TGA. USERCOM, 1/2001. Suiza: Mettler Toledo.

Williams, R.S. (1993). The Beilstein Test: Screening Organic and Polymeric Materials for the Presence of Chlorine, with Examples of Products Tested. *Canadian Conservation Institute (CCI) Notes*. No 17/1.

Williams, R.S. (1994). The Diphenylamine Spot Test for Cellulose Nitrate in Museum Objects. *Canadian Conservation Institute (CCI) Notes No. 17/2*.

Yamada, N. (2009). Eraser, US Patent con número de publicación 2009/0209686 A1. Del 20 de agosto de 2009.

FUENTES CONSULTADAS EN INTERNET:

Análisis Térmico: TG y DTA. (s.f.). Recuperado el 25/06/2015, de <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf>

Anexo A: materiales y métodos (s.f.). Recuperado el 25/06/2015, de la Universidad Politécnica de Cataluña: <https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/4182/2/AnexoA.pdf>

Archival Aids. (s.f). Products. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.archivalaids.com/>

Arte & Memoria. (s.f.) Productos y Soluciones para la Conservación del Patrimonio Cultural de Archivos Museos y Bibliotecas. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.arteymemoria.com/esp/home.html>

Artsland Wordwide.(s.f.) [En línea]. Imagen: Ovid, 2010. Roger Dixon. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.artslant.com/global/artists/show/22324-roger-dixon>.

ArchiExpo (s.f.). Información de productos. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.archiexpo.es/fabricante-arquitectura-design/cinta-estanqueidad-34467.html>.

Burke, J. (1992): Vapor Barrier Films, WAAC Newsletter, 14, (2), 1992, 13 – 17. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en <http://cool-palimpsest.stanford.edu/waac/wn/wn14/wn14-2/wn14-204.html>.

Bustos Torres, K.A. (2012). Influencia de la morfología de ZnO en la fotooxidación del polipropileno. Opción al grado de maestro en ciencias de la ingeniería mecánica con especialidad en materiales. Universidad Autónoma de Nuevo Leon. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. División de estudios de posgrado. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/2606/1/1080256534.pdf>.

Cañadas Lorenzo, J.C. (s.f.). Estudio del efecto de la Cristalización fría y del Envejecimiento físico en las Relajaciones de los polímeros Mediante la técnica de Corrientes estimuladas Térmicamente. Recuperado el 25/06/2015, del Departamento de Física e Ingeniería Nuclear de la Universidad Politécnica de Cataluña:

http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6614/05_canadasLorenzo_capitol_4.pdf;jsessionid=70B9ADB973A9EBC56D4C353B9F21B60A.tdx2?sequence=5

CCI. Canadian Conservation Institute. [Fecha de consulta 26/06/2015]. Disponible en: <http://www.cci-icc.gc.ca/rd/rdprojects-projetsrd-eng.pdf>

Coladonati, M. y Scarpatti, P. (s.f.). Triangulo de solubilidad interactivo. Instituto Superiore per la Conservazione ed il Restauro. [Fecha de consulta 26/06/2015]. Disponible en: <http://iscr.beniculturali.it/flash/progetti/TriSolv/TriSolv.html>

Colombini, A., Gwenola C., Vicente Léal R. (2008): Les matériaux en polyuréthane dans les oeuvres d'art: des fortunes diverses. Case de la sculpture Foot Soldier de Kenji Yanobe. CeROArt, nº. 2 (2008). [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en <http://ceroart.revues.org/432>.

Conservation Support Systems (s.f.). Product Info: Beva® 371 Film. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.conservationsupportsystems.com/product/show/beva-371-film/beva-adhesives>.

Coroplast. (s.f.). Product info. Coroplast® Archival. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.coroplast.com/catalog/coroplast-archival/>.

Craft Victoria Blog. 24 de junio 2009 [En línea]. Imagen: Enitan. Emma Davis, E. (fotografía: Alexia Skok). Melbourne. Canada. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://craft-victoria.blogspot.com.es/2009/06/emma-davies-morphed.html>.

Cultural Heritage Agency of Netherlands (s.f.). [En línea]. Imagen de Wil Fruytier acrobat.1971. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.cultureelerfgoed.nl/dossiers/uit-de-kunstcollectie/objecten/wil-fruytier-acrobaat-1971-wandkleed-van-polypropeen>.

Cheap Joes Art Stuff. (2015). Imagen Kneaded Rubber: goma de masilla. [Fecha de consulta 1/07/2015]. Disponible en: http://cdn1.cheapjoes.com/806878/magento/media/catalog/product/cache/1/image/450x/9df78eab33525d08d6e5fb8d27136e95/g/1/g139_1.jpg

Chen, D., Shao, H., Yao, W., Huang, B. (2013). Fourier Transform Infrared Spectral Analysis of Polyisoprene of a Different Microstructure. *International Journal of Polymer Science*. [on line]. Volume 2013, article ID 937284, 5 pages. [Fecha de consulta 1/07/2015]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/937284>.

Da Vinci: Artist Supply (2015). Imagen Pink Pearl 101: goma facticio. New York. [Fecha de consulta 1/07/2015]. Disponible en: https://davinciartistsupply.com/shop/product_info.php?products_id=102796.

Differential, Scanning Calorimetry, (s.f.). Recuperado el 25/06/2015, del Departamento de Ciencia de los Polímeros. The University of Souther Mississippi: <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>

Dow Chemical Company. (s.f.). Product information: Ethafoam® 220. Polyethylene Foam. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.qualityfoam.com/docs/ethafoam-220.pdf>

Dow Chemical Company. (s.f.). Product information: Ethafoam® 400. Polyethylene Foam. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.qualityfoam.com/docs/ethafoam-400.pdf>

Eraser. (s.f.). How products are made. [on line]. Volumen 5. . [Fecha de consulta 1/07/2015]. Disponible en: <http://www.madehow.com/Volume-5/Eraser.html>

Ftalato de dibutilo. FDS. ICSC 0036.(2002). Ficha internacional de seguridad química. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo. Marzo 2002. <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0036.pdf>

García Blázquez, R. (s.f.). Imagen: limpieza de hoja con polvo de borrar. [Fecha de consulta 1/07/2015]. Disponible en: <http://revista.consumer.es/web/es/20110201/actualidad/informe1/75873.php>.

GE-IIC. Grupo Español de Conservación del International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. [Fecha de consulta 26/06/2015]. Disponible en: http://ge-iic.com/index.php?option=com_content&task=blogcategory&id=65&Itemid=66

Godfellow (s.f). Información de producto: poliéster no tejido tipo Reemay®. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.goodfellow.com/S/Poliester-no-tejido-de-tipo-Reemay-espesor-0-2mm-Reforzado.html>.

Hermitage Museum. (2011) [En línea]. Norfolk (Virginia). Blog Hermitage Connexion Collection. 21 de junio de 2011. Imagen Marvelseal®. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <https://hermitagemuseum.wordpress.com/2011/06/21/stop-everything-tom-is-ironing/>

Inspiration Green (s.f.) [En línea]. Imagen: Jean DuBuffet, Manoir d'Essor, Louisiana Museum of Modern Art, Denmark. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.inspirationgreen.com/styrofoam-art.html>

Internacional Council Of Museums – Comité For Conservation (ICOM – CC) Modern Material and Contemporary Art. [Fecha de consulta 26/06/2015]. Disponible en: [http://www.icom-cc.org/32/working-groups/modern-materials-and-contemporary-art- /](http://www.icom-cc.org/32/working-groups/modern-materials-and-contemporary-art-/)

King's Framing and Art Gallery. (s.f.) Imagen Art Gum: goma facticio. Canadá. [Fecha de consulta 1/07/2015]. Disponible en: https://kingsframingandartgallery.com/store/index.php?main_page=index&cPath=553_143.

LANXESS. Energizing Chemistry. Functional Chemical Additive (2009) Technical information of Mesamoll® TP LXS 51067 [Fecha de consulta 1/07/2015]. Disponible en: <https://techcenter.lanxess.com/fcc/emea/en/products/datasheet/12452917.pdf?docId=12452926&gid=12452887&pid=780>

La Riva Cartulinas (2010). Información de productos: cartón pluma. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: http://www.lariva.com/la_riva_carton_pluma.html.

Mano, J.F. Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la Ciencia de materiales e ingeniería – estudios DSC sobre poli (tereftalato de etileno). *Journal of Materials Education*, [en línea]. Vol. 25, número 4-6, año 2003. [Fecha de consulta 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.redalyc.org/pdf/266/26625607.pdf>

Modisprem. (2010). Ficha técnica de producto Modisprem CO45 y Modisprem CO30. [Fecha de consulta 1/07/2015]. Disponible en: <http://modisprem.com/>

Nordisco: keeping your bussines supplied. (s.f.). Imagen: goma staedtler. .[Fecha de consulta 1/07/2015]. Disponible en: <http://www.nordisco.com/assets/item/large/staedtler-mars-plastic-eraser-52650.jpg>

Ojeda, M. (2012).Tecnología de los plásticos.[En línea]. Buenos Aires (Argentina).Blog dedicado a los materiales plásticos, características, usos, fabricación, procesos de transformación y reciclado, 21 de junio de 2012. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2012/06/etilvinilacetato-eva.html>

Pasink, J. (2004): Safe Plastics and Fabrics for Exhibit and Storage. Conserve O Gram, Number 18/2, (1-7). Washington: National Park Service, Museum Management Program. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en <http://www.nps.gov/museum/publications/consveogram/18-02.pdf>

Paschke, C.A. (2014): Mastering mounting. Realed Worl Sealed Frames. Picture Framing Magazine PFM [en línea]. February 2014.[Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: http://www.pictureframingmagazine.net/Articles/A13097_3.aspx.

Prácticas Análisis Térmico por DSC. (s.f.). Recuperado el 25/06/2015, de http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_DSC.pdf

Preservation of Plastics. The Getty Conservation Institute (GCI). [Fecha de consulta 26/06/2015]. Disponible en: <http://www.getty.edu/conservation/science/plastics/index.html>

Polionda (s.f.). Product info Polionda® [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en <http://www.polionda.com.br/internas.php?pg=polionda>.

Productos de Conservación (s.f). Información de producto: Lampraseal®. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.productosdeconservacion.com/nueva/es/embalajes/1618-lampraseal.html>

Productos de Conservación (s.f). Información de producto: Mylar-Melinex. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.productosdeconservacion.com/nueva/es/papel/967-mylar-melinex-siliconado.html>

Proyecto Europeo POPART Preservation of Plastic Artefacts in museum collections. [Fecha de consulta 26/06/2015]. Disponible en: <http://popart.mnhn.fr/spip.php?rubrique1>

Sabic Innovative Plastics. Technical Manual: Lexan® Thermoclear Multiwall Polycarbonate Sheet. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.agi.pt/Files/PortalReady/v000/PDF/construcao/Thermoclear%20UV%20Manual%20Tecnico.pdf>.

Sabic Innovative Plastics. Product Data Sheet: Lexan®. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://3.imimg.com/data3/MB/LK/MY-3387656/lexan-polycarbonate-transparent-sheets.pdf>.

Shepherds London (2013). Imagen: Archibond® Tissue. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://store.bookbinding.co.uk/store/product/50/Archibond-Tissue/>

Stein, R. et al (2000). Observations on cyclododecane as a temporary consolidant for stone. Journal of the American Institute for Conservation, JAIC on line, 39, volume 3, Article 4. 5 de Julio de 2000. [Fecha de consulta 1/07/2015]. Disponible en <http://cool.conservation-us.org/jaic/articles/jaic39-03-004.html>

STEM Museos. Plastazote LD45. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.stem-museos.com/es/productos/embalaje-y-almacenaje/plastazote-ld45>

STEM Museos. Información de productos. [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.stem-museos.com/es/>

Termogravimetría. (s.f.). Recuperado el 25/06/2015, de http://www.upct.es/~minaees/analisis_termogravimetrico.pdf

Yanobe Kenji Artworks (s.f) [En línea]. Imagen de Foot Soldier (Godzilla) [Fecha de consulta: 25/06/2015]. Disponible en: <http://www.yanobe.com/artworks/footsoldier.html>.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES
DEPARTAMENTO DE PINTURA Y RESTAURACIÓN



**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DE
MATERIALES POLIMÉRICOS UTILIZADOS EN
CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE BIENES
CULTURALES**

ANEXOS

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

RUTH CHÉRCOLES ASENSIO

**Bajo la dirección de la doctora
Margarita San Andrés Moya**

Madrid, 2015

ANEXO 1.

FICHAS DE MATERIALES

CELLAIRE®	4
ETHAFOAM® 220	17
ETHAFOAM® 400	25
PLASTAZOTE®	34
LAMPRASEAL®	44
COROPLAST®	61
POLIONDA®	66
POLIPROPILENO CELULAR BLANCO	71
PROPORE®	80
ESPUMA SIT	91
MELINEX®	98
POLYFELT®	108
FUNDA PARA FOTOGRAFÍA JCR	116
FUNDA PARA FOTOGRAFÍA SECOL	129
LEXAN® CELULAR	139
ARCHIBOND®	155
CINTA TYVEK®	164
BEVA® FILM	177
MARVELSEAL®	190
FOREX®	197
CARTÓN PLUMA CON NÚCLEO DE POLIESTIRENO (FOMECOR®)	205

ANEXO 2.

ACRÓNIMOS, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ACRÓNIMOS PARA MATERIALES POLIMÉRICOS	216
ACRÓNIMOS PARA TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS	217
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	218

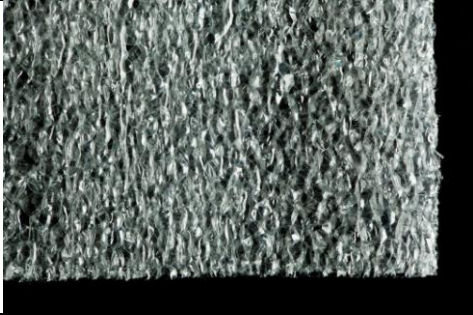

ANEXO 1

FICHAS DE MATERIALES

A continuación se muestran las fichas de algunos de los materiales estudiados, en ellas se recoge información sobre la composición química identificada, el aspecto y fabricación, las características técnicas, las aplicaciones en Conservación y Restauración, las características de empleo y otras aplicaciones y un resumen de los análisis y estudios realizados, antes y después de su envejecimiento. Por último se concluye con una valoración final de uso y estabilidad del material.

La intención de estas fichas es el aporte de información útil y de fácil manejo a los profesionales que trabajan en el campo de la Restauración y Conservación.

1.CELLAIRE®

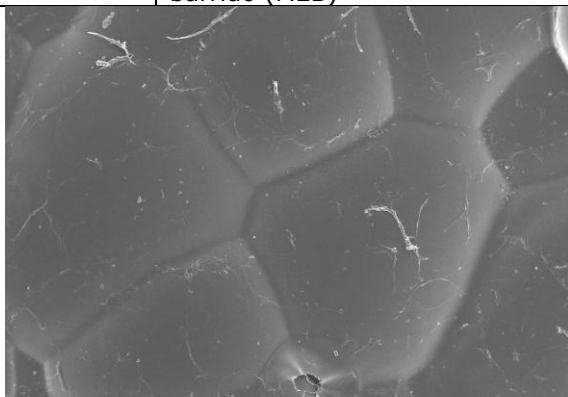
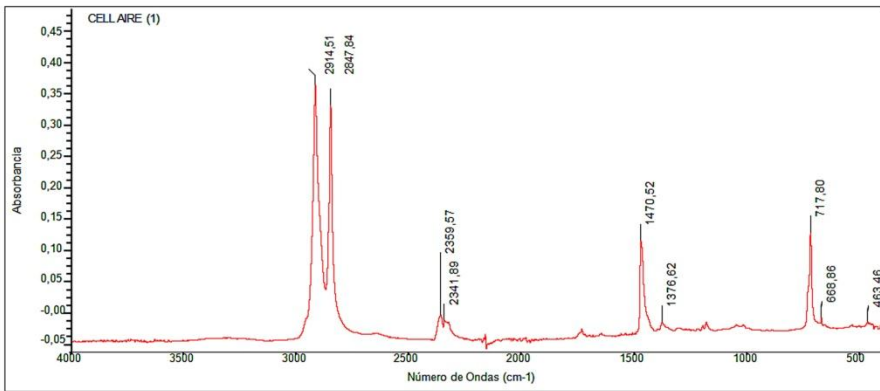
CELL-AIRE®	
	
TIPO DE MATERIAL: Simple	

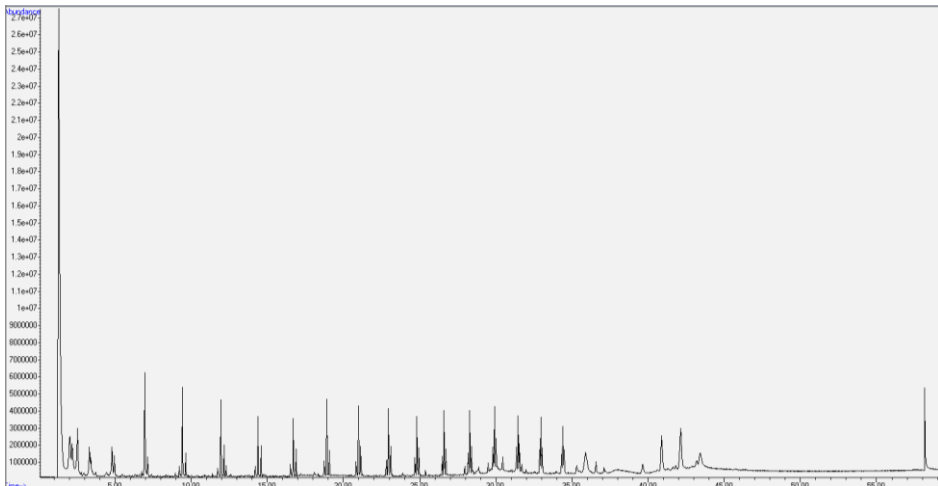
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material	
Grupo	Poliiolefinas
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre monómeros	Etileno
Acrónimos	LDPE
Fórmula	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$

ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Sealed Air Corporation Cellu-Products Company
Proveedor	España. Email: PPDeuromktg@sealedair.com
Sinónimos y términos relacionados	Cell Aire®, Cellaire, Celaire, Cell air, Foampack
Tipo de presentación	Espuma. Comercializada en rollos, delgado espesor
Observaciones sobre presentación-procesado	La espuma de polietileno Cell-Aire® se comercializa en bobinas, láminas y bolsas. Está disponible en diferentes espesores. También se comercializa laminado con papel Kraft, Aircap (film de burbujas herméticas), film de polietileno, aluminio, etc. y como material de relleno, para proteger los objetos de golpes.
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Tg min (°C)	-20 a -125°C
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	105 a 135°C
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	0.95 a 0.925g/cm³
Color	Blanco
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	No aplica
pH max	
Oxidación	fotooxidación
Compatibilidad con otros materiales	---
Grado de estabilidad	---

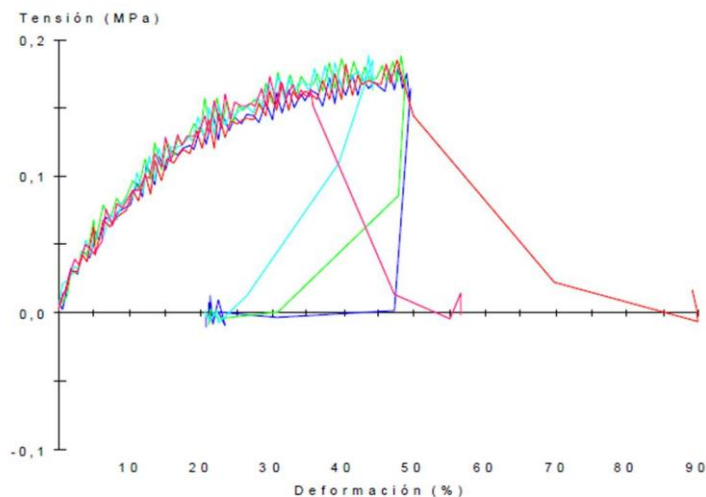
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>Espuma de polietileno. Superficie no abrasiva ni corrosiva. Ligero y flexible. Resistente a la humedad. Rollos de diversos grosores y longitudes. Se fabrica con procesos libres de CFC y HCFC.</p> <p>Información obtenida de: <i>Cell-Aire®</i> www.sealedairprotects.com/eu/es/pdf/cellaire.pdf Consulta: 28/02/2015</p> <p>Está indicado para separar o embalar piezas delicadas, no es abrasivo y absorbe los golpes, flexible y ligero. También es un buen aislante de la humedad, limpio, evita el polvo y no deja restos.</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Protectores	<p>Material para embalaje que evita daños mecánicos, tales como rozaduras, arañazos, etc. y absorbe la fuerza de los golpes.</p> <p>Se utiliza en contacto directo con la obra. Limpio (no deja residuo graso al tacto), no abrasivo y ligero.</p> <p>Resistente al deterioro provocado por la humedad y proporciona, además, aislamiento térmico.</p>
Observaciones prácticas sobre protectores	Es flexible y se ajusta fácilmente al contorno de los objetos.
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	---
Impacto ambiental, reciclaje	<p>Material reutilizable y fácilmente reciclable. Fabricado sin CFC. (no perjudica a la capa de ozono)</p> <p>http://www.recyclepefoam.com/ consulta 28/02/2015</p> <p>Reduce la contaminación en el entorno ambiental al sustituir a otros materiales de embalaje que provocan desperdicios sólidos.</p> 
Aplicaciones industriales	Construcción, automóvil y embalaje.

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS																									
Fecha adquisición material	Mayo 2009																								
Inicio de estudios	Noviembre 2009																								
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO																									
Morfológicos	Imágen microscópica, Microscopía electrónica de barrido (MEB)																								
																									
Resultados morfológico	Espuma laminar. Célula cerrada (D=0.15cm)																								
FTIR-ATR																									
																									
<div>Jue Jul 07 13:40:51 2011 (GMT+02:00)</div> <div><div>Espectros: CELLAIRE (1)</div><div>Región: 4000,00 400,00</div><div>Umbral absoluto: -0,015</div><div>Sensibilidad: 74</div><div>Lista de bandas:</div></div> <table><tr><td>Posición: 463,46</td><td>Intensidad: -0,0147</td><td>Posición: 2359,57</td><td>Intensidad: -0,0036</td></tr><tr><td>Posición: 668,86</td><td>Intensidad: -0,0083</td><td>Posición: 2847,84</td><td>Intensidad: 0,333</td></tr><tr><td>Posición: 717,80</td><td>Intensidad: 0,129</td><td>Posición: 2914,51</td><td>Intensidad: 0,365</td></tr><tr><td>Posición: 1376,62</td><td>Intensidad: -0,0147</td><td></td><td></td></tr><tr><td>Posición: 1470,52</td><td>Intensidad: 0,120</td><td></td><td></td></tr><tr><td>Posición: 2341,89</td><td>Intensidad: -0,0120</td><td></td><td></td></tr></table>		Posición: 463,46	Intensidad: -0,0147	Posición: 2359,57	Intensidad: -0,0036	Posición: 668,86	Intensidad: -0,0083	Posición: 2847,84	Intensidad: 0,333	Posición: 717,80	Intensidad: 0,129	Posición: 2914,51	Intensidad: 0,365	Posición: 1376,62	Intensidad: -0,0147			Posición: 1470,52	Intensidad: 0,120			Posición: 2341,89	Intensidad: -0,0120		
Posición: 463,46	Intensidad: -0,0147	Posición: 2359,57	Intensidad: -0,0036																						
Posición: 668,86	Intensidad: -0,0083	Posición: 2847,84	Intensidad: 0,333																						
Posición: 717,80	Intensidad: 0,129	Posición: 2914,51	Intensidad: 0,365																						
Posición: 1376,62	Intensidad: -0,0147																								
Posición: 1470,52	Intensidad: 0,120																								
Posición: 2341,89	Intensidad: -0,0120																								
Resultados FTIR-ATR	Polietileno de baja densidad (LDPE)																								

Espectrocolorimetría	Si																																																																																																
Resultados espectrocolorimetría.	L= 86.07 a=0.39 b=1.54																																																																																																
Pyr-CG-MS																																																																																																	
																																																																																																	
Resultados Pyr-CG-MS																																																																																																	
<table><tr><th>Tiempo de retención (min)</th><th>Compuesto</th><th>MW</th><th>m/z</th></tr><tr><td>3.32</td><td>1, hepteno</td><td>98</td><td>56, 41, 70, 98</td></tr><tr><td>3.40</td><td>heptano</td><td>100</td><td>43, 71, 57, 100</td></tr><tr><td>4.95</td><td>octano</td><td>114</td><td>43, 85, 57, 71, 114</td></tr><tr><td>4.80</td><td>octeno</td><td>112</td><td>55, 70, 41, 112, 97</td></tr><tr><td>7.14</td><td>nonano</td><td>128</td><td>57, 43, 85, 71, 127</td></tr><tr><td>9.46</td><td>deceno</td><td>140</td><td>70, 41, 83, 97, 111, 140</td></tr><tr><td>9.63</td><td>decano</td><td>142</td><td>57, 43, 71, 85, 142</td></tr><tr><td>11.93</td><td>undeceno</td><td>154</td><td>55, 70, 41, 83, 97, 154</td></tr><tr><td>12.15</td><td>undecano</td><td>156</td><td>57, 43, 71, 85, 156</td></tr><tr><td>14.37</td><td>dodeceno</td><td>168</td><td>55, 41, 69, 83, 97, 29, 168</td></tr><tr><td>14.57</td><td>dodecano</td><td>170</td><td>57, 43, 71, 85, 170</td></tr><tr><td>16.7</td><td>trideceno</td><td>182</td><td>55, 69, 83, 97, 111, 29, 182</td></tr><tr><td>16.88</td><td>tridecano</td><td>184</td><td>57, 43, 71, 85, 184</td></tr><tr><td>18.9</td><td>tetradeceno</td><td>196</td><td>55, 83, 69, 41, 97, 111, 29, 196</td></tr><tr><td>19.07</td><td>tetradecano</td><td>198</td><td>57, 43, 71, 85, 99, 198</td></tr><tr><td>20.98</td><td>pentadeceno</td><td>210</td><td>55, 83, 97, 69, 41, 111, 210</td></tr><tr><td>21.13</td><td>pentadecano</td><td>212</td><td>57, 43, 71, 85, 212</td></tr><tr><td colspan="4">PICOS CARACTERISTICOS DE FTALATOS</td></tr><tr><td>25.38</td><td>Aromáticos (grupos fenilo)</td><td></td><td>91</td></tr><tr><td>6.94</td><td>estireno</td><td>104</td><td>104, 78, 63, 89</td></tr><tr><td>27.93</td><td>ftalato</td><td>334</td><td>149, 57, 104</td></tr><tr><td>29.48</td><td>Dibutil ftalato</td><td>278</td><td>149, 57, 278</td></tr><tr><td>35.30</td><td>Butil fenil metil ester del ácido ftálico</td><td>312</td><td>149, 91, 206</td></tr></table>		Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	m/z	3.32	1, hepteno	98	56, 41, 70, 98	3.40	heptano	100	43, 71, 57, 100	4.95	octano	114	43, 85, 57, 71, 114	4.80	octeno	112	55, 70, 41, 112, 97	7.14	nonano	128	57, 43, 85, 71, 127	9.46	deceno	140	70, 41, 83, 97, 111, 140	9.63	decano	142	57, 43, 71, 85, 142	11.93	undeceno	154	55, 70, 41, 83, 97, 154	12.15	undecano	156	57, 43, 71, 85, 156	14.37	dodeceno	168	55, 41, 69, 83, 97, 29, 168	14.57	dodecano	170	57, 43, 71, 85, 170	16.7	trideceno	182	55, 69, 83, 97, 111, 29, 182	16.88	tridecano	184	57, 43, 71, 85, 184	18.9	tetradeceno	196	55, 83, 69, 41, 97, 111, 29, 196	19.07	tetradecano	198	57, 43, 71, 85, 99, 198	20.98	pentadeceno	210	55, 83, 97, 69, 41, 111, 210	21.13	pentadecano	212	57, 43, 71, 85, 212	PICOS CARACTERISTICOS DE FTALATOS				25.38	Aromáticos (grupos fenilo)		91	6.94	estireno	104	104, 78, 63, 89	27.93	ftalato	334	149, 57, 104	29.48	Dibutil ftalato	278	149, 57, 278	35.30	Butil fenil metil ester del ácido ftálico	312	149, 91, 206
Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	m/z																																																																																														
3.32	1, hepteno	98	56, 41, 70, 98																																																																																														
3.40	heptano	100	43, 71, 57, 100																																																																																														
4.95	octano	114	43, 85, 57, 71, 114																																																																																														
4.80	octeno	112	55, 70, 41, 112, 97																																																																																														
7.14	nonano	128	57, 43, 85, 71, 127																																																																																														
9.46	deceno	140	70, 41, 83, 97, 111, 140																																																																																														
9.63	decano	142	57, 43, 71, 85, 142																																																																																														
11.93	undeceno	154	55, 70, 41, 83, 97, 154																																																																																														
12.15	undecano	156	57, 43, 71, 85, 156																																																																																														
14.37	dodeceno	168	55, 41, 69, 83, 97, 29, 168																																																																																														
14.57	dodecano	170	57, 43, 71, 85, 170																																																																																														
16.7	trideceno	182	55, 69, 83, 97, 111, 29, 182																																																																																														
16.88	tridecano	184	57, 43, 71, 85, 184																																																																																														
18.9	tetradeceno	196	55, 83, 69, 41, 97, 111, 29, 196																																																																																														
19.07	tetradecano	198	57, 43, 71, 85, 99, 198																																																																																														
20.98	pentadeceno	210	55, 83, 97, 69, 41, 111, 210																																																																																														
21.13	pentadecano	212	57, 43, 71, 85, 212																																																																																														
PICOS CARACTERISTICOS DE FTALATOS																																																																																																	
25.38	Aromáticos (grupos fenilo)		91																																																																																														
6.94	estireno	104	104, 78, 63, 89																																																																																														
27.93	ftalato	334	149, 57, 104																																																																																														
29.48	Dibutil ftalato	278	149, 57, 278																																																																																														
35.30	Butil fenil metil ester del ácido ftálico	312	149, 91, 206																																																																																														

Ensayos de Tracción

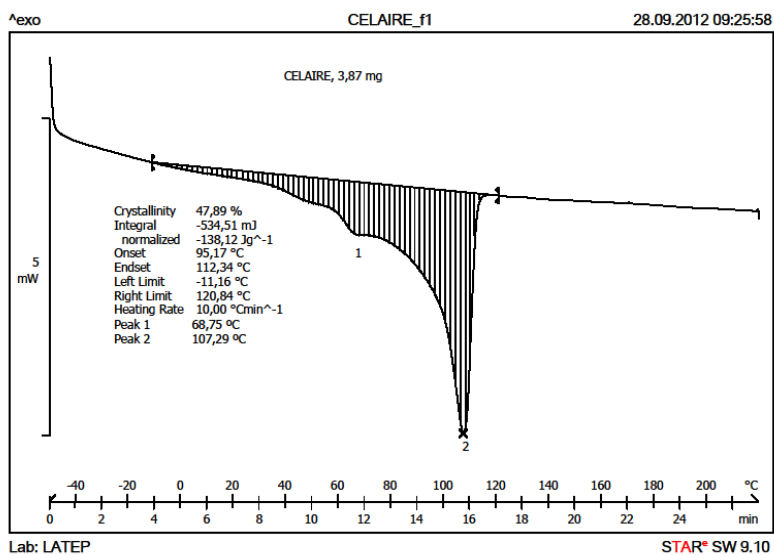


Resultados ensayos de Tracción

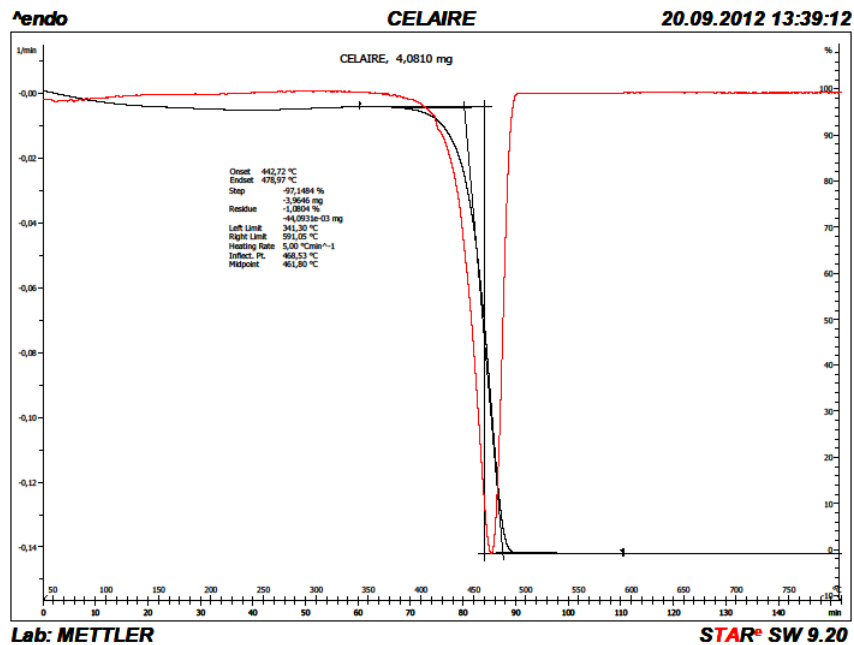
$\sigma_{rotura} = 0,16 \pm 0,01 \text{ MPa}$

$\delta_{rotura} = 47,80 \pm 3,29\%$

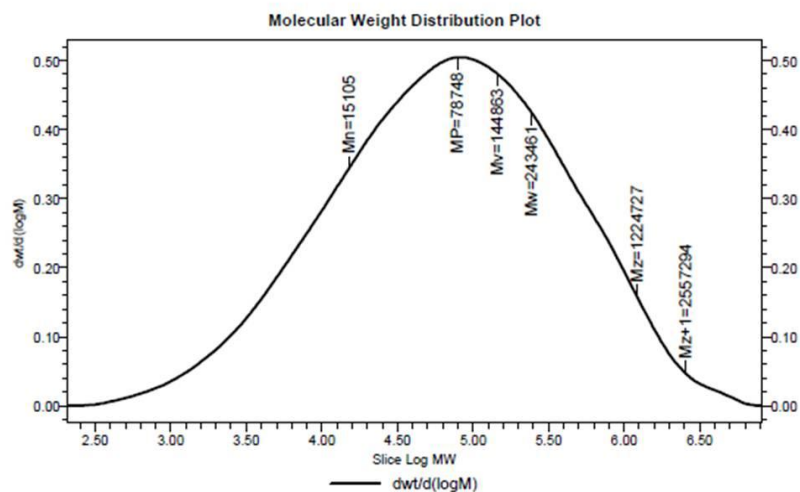
Análisis DSC



Análisis TGA



Análisis GPC

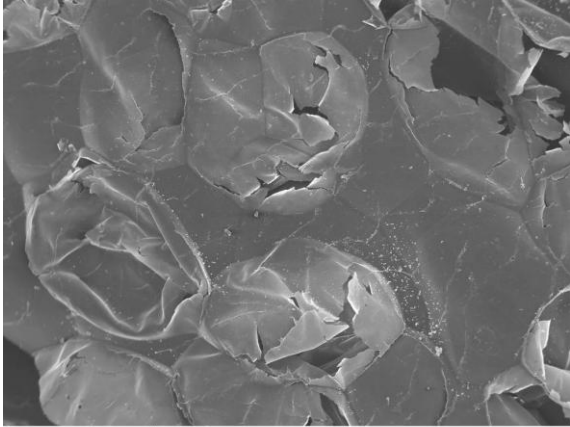


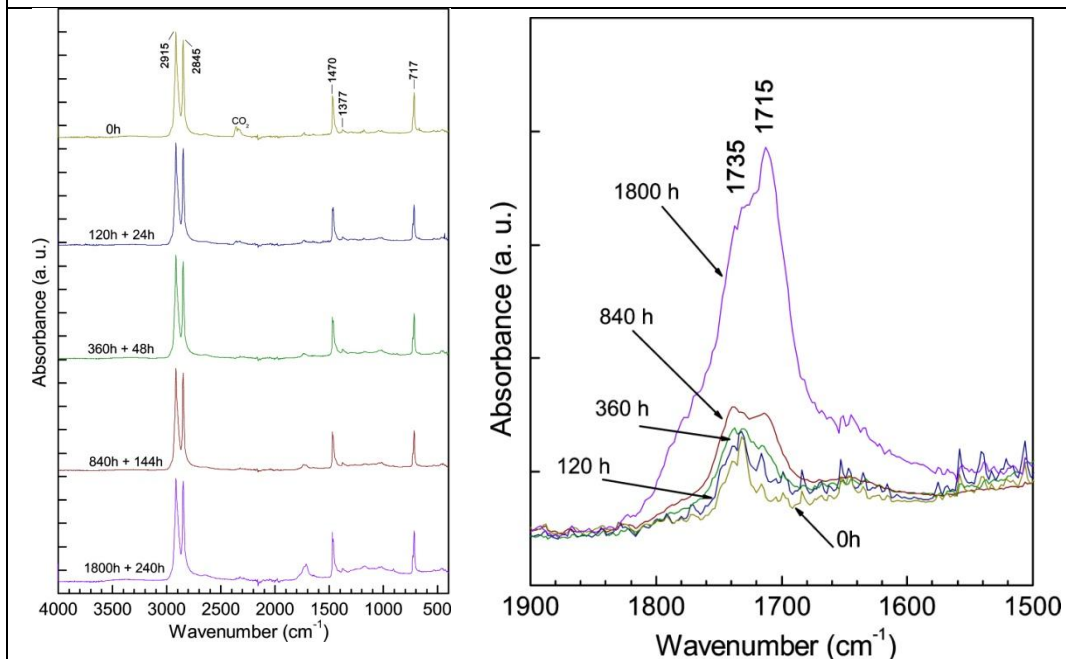
GPCV Results

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mv	K	alpha	Mn visc	Intrinsic Viscosity	Polydispersity	Mz+1 (Daltons)
1	CELAIRE	15105	243461	78748	1224727	144863	0.001522	0.54	24795	0.660	16.12	2557294

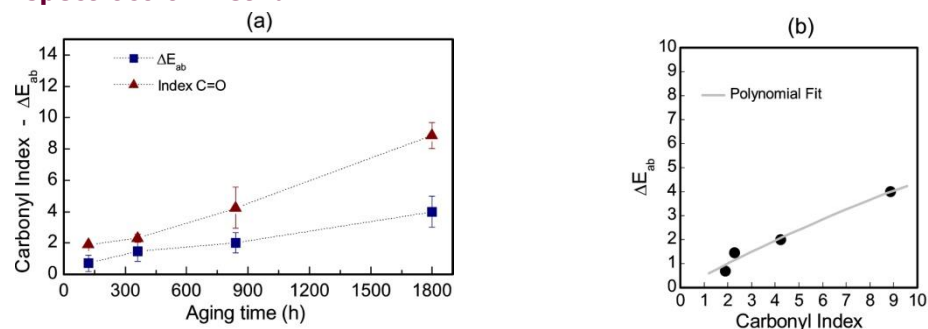
ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación Arc-Xenon	Sí
Condiciones Arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales: 1800h de exposición + 240h de oscuridad.</p>

T/HR	Sí
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T: 23°C, durante 24h; HR: 30% y T: 55°C, durante 24h. HR: 90% y T: 23°C durante 72h. ; HR: 30% y T: 55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T: 23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h.</p>
T	Sí
Condiciones T	<p>Equipo: Estufa de desecación P SELECTA.</p> <p>Condiciones de trabajo: T constante de 60°C.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Horas totales: 1968h.</p>

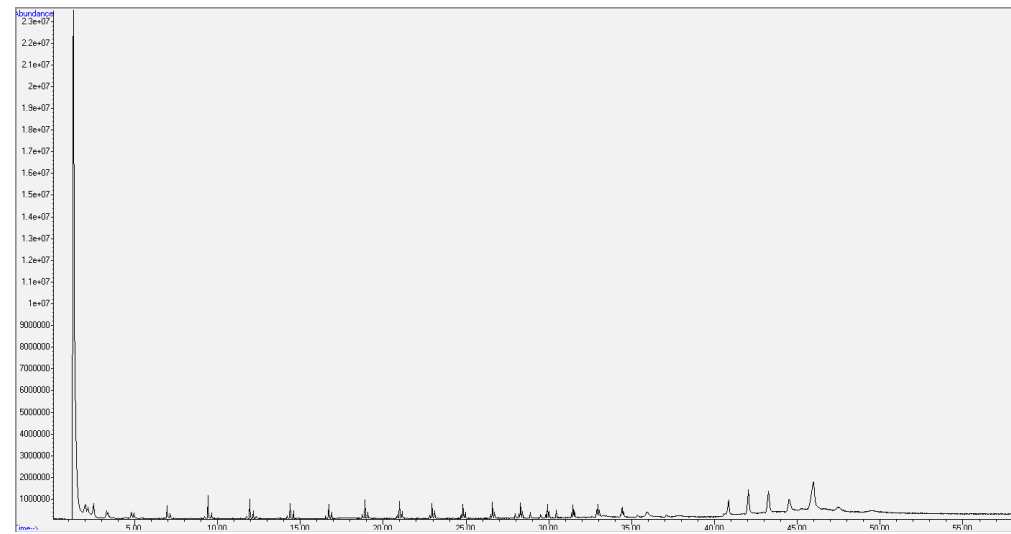
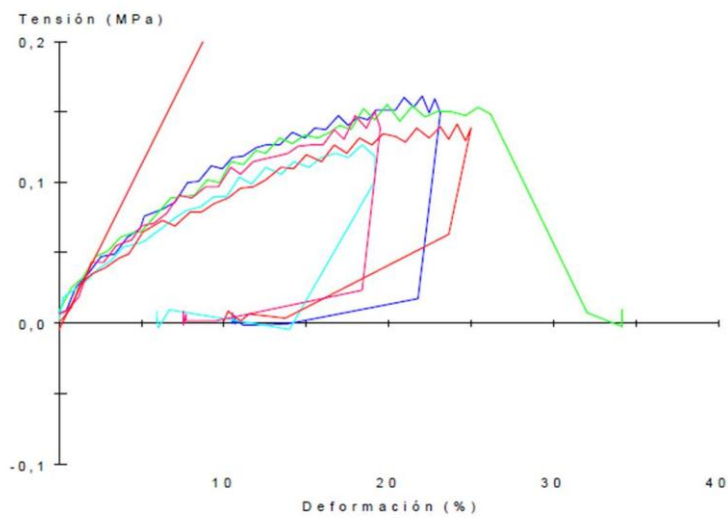
Radiación UV	Sí
Condiciones UV	<p>Equipo: Prototipo de cámara envejecimiento UV fabricada bajo la norma UNE 53-104-86; equipado con un carrusel de 4 tubos fluorescentes Ultraviolet-B TI 40W/12RS (Philips).</p> <p>Condiciones de trabajo: Distribución espectral de energía de los tubos fluorescentes: dentro del intervalo 260 - 390 nm. Máximo de emisión de 0,80W a 317 nm. Radiación incidente sobre la muestra de 0,081 W/m² medida a 340 nm a una distancia de 10cm.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Horas totales de radiación: 1848h.</p>
Observaciones a los ensayos	---
ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
 <p style="text-align: center;">Arc-Xenon</p>	
Resultados morfológicos	Envejecimiento radiación Arc-Xenon: material más frágil, fácil fragmentación

FTIR-ATR (Arc-Xenon)**Resultados FTIR-ATR**

Modificaciones en su composición original, promovidas por procesos de foto-oxidación dando lugar a la aparición de grupos cromóforos (grupos carbonilo).

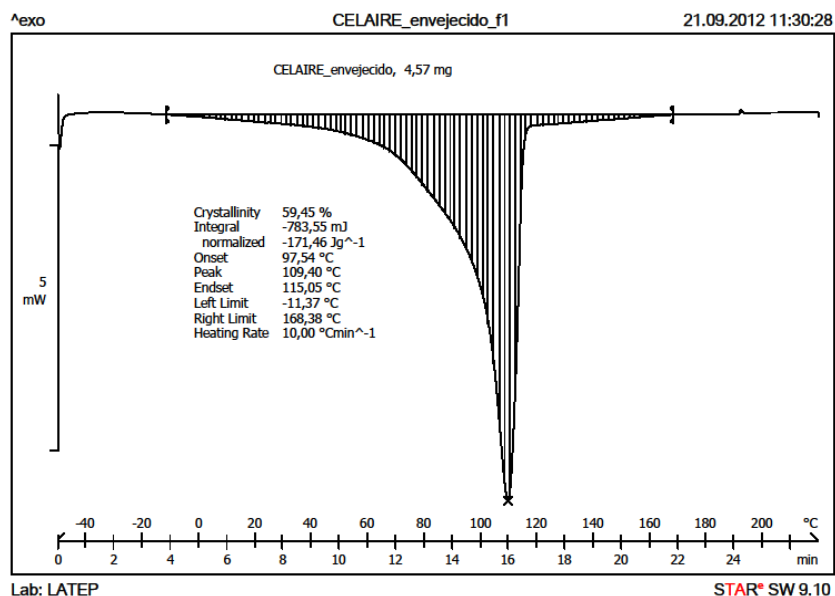
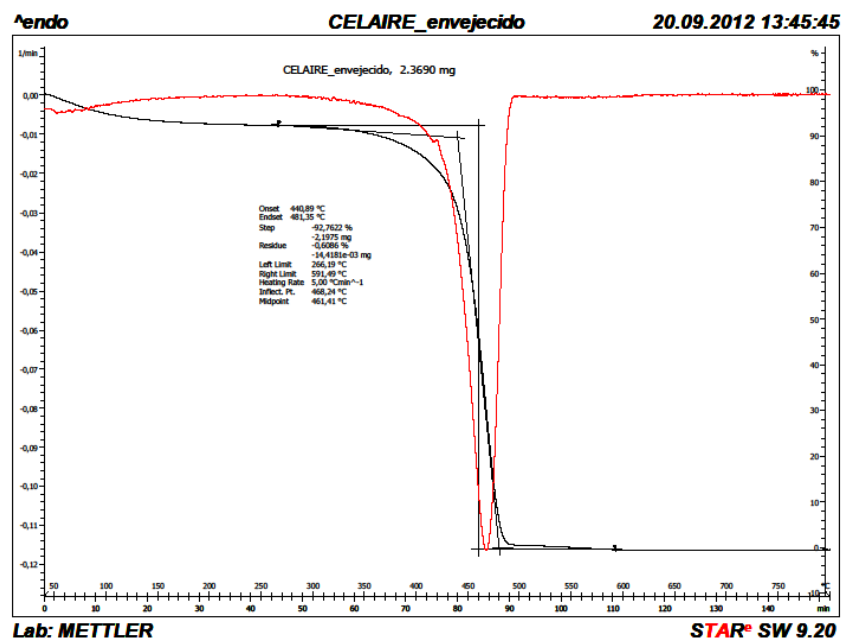
Espectrocolorimetría**Resultados espectrocolorimetría**

A simple vista no se aprecia el amarilleamiento de la lámina. (a) índice de carbonilo/ ΔE_{ab} vs tiempo de envejecimiento; (b) ΔE_{ab} vs índice de carbonilo

Análisis Pyr-CG-MS**Ensayos de Tracción****Resultados ensayos de Tracción**

$\sigma_{rotura} = 0,14 \pm 0,05 \text{ MPa}$

$\delta_{rotura} = 24,71 \pm 1,76\%$

Análisis DSC**Análisis TGA****Valoración final de los análisis**

Amarilleamiento provocado por la foto-oxidación y ruptura y deterioro de las celdillas de la espuma

CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	Polímero sensible a la radiación.
FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	<p>http://chemicals.zibb.com/trademark/cell-aire/29324619 Consulta 28/02/2015</p> <p>http://www.sealedairprotects.com/eu/es/pdf/cellaire.pdf Consulta 28/02/2015</p> <p>http://www.sealedairprotects.com/EU/ES/Default.aspx Consulta 28/02/2015</p> <p>http://www.sealedairprotects.com/eu/es/products/foam_packaging/cellaire.aspx Consulta 28/02/2015</p> <p>http://www.colufer.com/pdf/files/pdf/CLCU.pdf Consulta 28/02/2015</p> <p>http://cool.conservation-us.org/byform/mailling-lists/cdl/results.html?cref=http%3A%2F%2Fcool.conservation-us.org%2Fcse%2Fcsl-cse.xml&q=CELL-AIRE&cof=FORID%3A9&sa=Search&siteurl=cool.conservation-us.org%2Fbyform%2Fmailling-lists%2Fcsl%2F#145 Consulta 28/02/2015</p> <p>http://cool.conservation-us.org/byform/mailling-lists/cdl/1996/0405.html Consulta 28/02/2015</p>


2 ETHAFOAM® 220

ETHAFOAM® 220		
		
TIPO MATERIAL	DE	Simple.

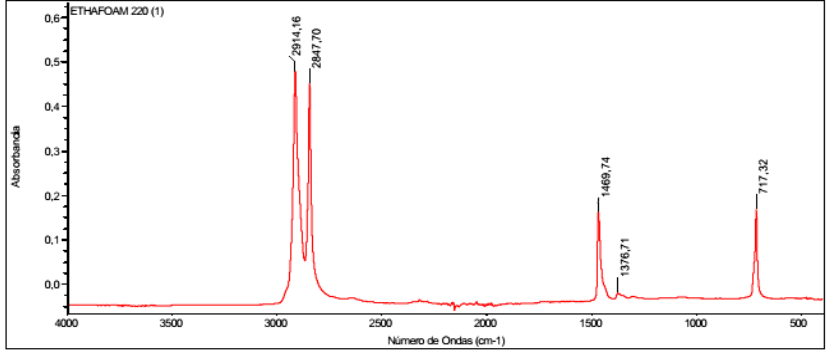
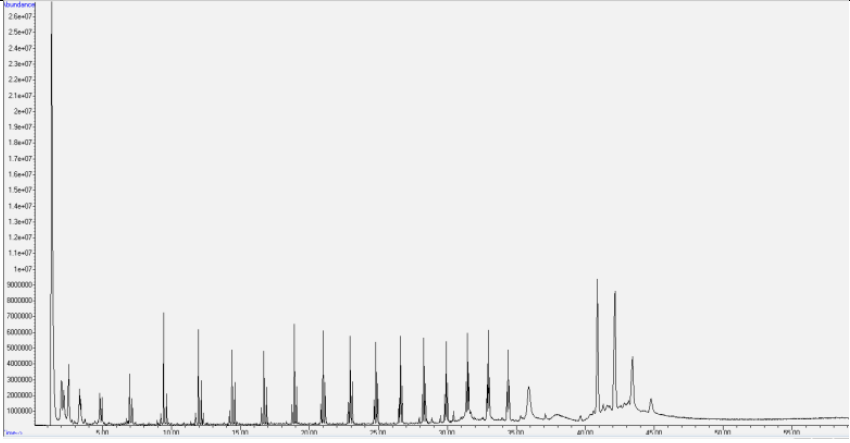
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material	
Grupo	Poliiolefinas
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre monómeros	Etileno
Acrónimos	LDPE
Fórmula	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$

ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Sealed Air
Proveedor	Plaesa España, Stem-museos
Sinónimos y términos relacionados	Espuma de polietileno
Tipo de presentación	Espuma. Plancha
Observaciones sobre presentación-procesado	Disponible en diferentes colores, tamaños, grosores y densidades de espuma

CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Tg min (°C)	-20 a -125°C
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	105 a 135
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	0.035 g/cm³(densidad de la espuma)
Color	Blanco
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	No aplica
pH max	
Oxidación	Fotooxidación
Compatibilidad con otros materiales	--
Grado de estabilidad	--
CARACTERISTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	La espuma Ethafoam® 220 es resiliente, fuerte, de densidad media y presenta célula cerrada. Absorbe los impactos y vibraciones. Duradera, ligera y flexible. No abrasiva y resistente a la mayoría de los químicos. < http://www.qualityfoam.com/ethafoam-220.asp consulta 28/02/2015
	Los productos de espuma de polietileno de primera calidad, de célula cerrada, extruida y de alto rendimiento Ethafoam® se fabrican para cumplir los más altos niveles de calidad y medioambientales, y son ideales para una amplia gama de aplicaciones de embalaje y otras. Excelentes características de estabilidad dimensional y recuperación Óptima protección amortiguadora contra impactos repetidos

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Como soporte en algunos tratamientos.
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Como soporte en algunos tratamientos
Pintura y Policromía	Como soporte en algunos tratamientos
Escultura	Como soporte en algunos tratamientos
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Protectores	Uso como protección de obras en diversas disciplinas
Observaciones prácticas sobre protectores	Se realizan troquelados con el volumen de la pieza para inmovilizarla y evitar roturas durante el transporte y almacenamiento
Amortiguadores	Uso como amortiguamiento, bloqueo de la pieza.
Observaciones prácticas sobre amortiguadores (golpes, vibraciones, antitérmicos, antihumedad, antirradiaciones.....)	Embalaje antiestático
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	---
Impacto ambiental, reciclaje	<p>Material que puede ser usado varias veces. Material fácilmente reciclable.</p> <p>http://www.recyclepefoam.com/</p> <p>consulta 28/02/2015</p>  <p>LDPE</p>
Aplicaciones industriales	Usos como embalaje almohadillado para dar sujeción, bloqueo, protección, amortiguación en diversas industrias: automoción, electrónica, construcción, recreación.

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Mayo 2009
Inicio ensayos envejecimiento	Noviembre 2009
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Fotografías e Imágenes microscópicas: Microscopía electrónica de barrido (MEB), Microscopía óptica (MO) y Microscopía estereoscópica (ME)
<div data-bbox="343 725 991 981" data-label="Image"> </div> <div data-bbox="472 1005 857 1030" data-label="Caption"> <p>IMÁGENES (MEB) COMPARACION DE ETHAFOAM 220 Y 400</p> </div> <div data-bbox="411 1057 954 1480" data-label="Image"> </div> <div data-bbox="408 1498 957 1532" data-label="Caption"> <p>ETHAFOAM 220 Material Sin envejecer : Imagen (MEB)</p> </div>	

Resultados morfológico	Espuma blanca , célula cerrada (D= 0.14cm) En la comparación con Ethafoam 400, se observa que en Ethafoam 220 (material de menor densidad) la separación entre células es menor, por lo que el diámetro de la misma es mayor y por lo tanto menor eficacia para la amortiguación
FTIR-ATR	
	 <p>ETHAFOAM 220 (1)</p> <p>Absorbancia</p> <p>Número de Ondas (cm⁻¹)</p> <p>Pos. 2914.16 Pos. 2847.70 Pos. 1469.74 Pos. 1376.71 Pos. 717.32</p> <p>Jue Jul 07 13:43:25 2011 (GMT+02:00) BUSCAR PICOS: Espectros: ETHAFOAM 220 (1) Región: 4000.00 400.00 Umbral absoluto: -0.035 Sensibilidad: 74 Lista de picos: Posición: 717.32 Intensidad: 0.167 Posición: 1376.71 Intensidad: -0.0203 Posición: 1469.74 Intensidad: 0.159 Posición: 2847.70 Intensidad: 0.455 Posición: 2914.16 Intensidad: 0.478</p>
Resultados FTIR-ATR	Polietileno de baja densidad
Espectrofotocolormetría	Si
Resultados espectrofotocolormetría.	L=54.47 a=0.37 b=1.14
Py-GC-MS	
	 <p>Abundance</p> <p>Time (min)</p>
Resultados Py-GC-MS	

Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	m/z
3.32	1, hepteno	98	56, 41, 70, 98
3.40	heptano	100	43, 71, 57, 100
4.95	octano	114	43, 85, 57, 71, 114
4.80	octeno	112	55, 70, 41, 112, 97
7.14	nonano	128	57, 43, 85, 71, 127
9.46	deceno	140	70, 41, 83, 97, 111, 140
9.63	decano	142	57, 43, 71, 85, 142
11.93	undeceno	154	55, 70, 41, 83, 97, 154
12.15	undecano	156	57, 43, 71, 85, 156
14.37	dodeceno	168	55, 41, 69, 83, 97, 29, 168
14.57	dodecano	170	57, 43, 71, 85, 170
16.7	trideceno	182	55, 69, 83, 97, 111, 29, 182
16.88	tridecano	184	57, 43, 71, 85, 184
18.9	tetradeceno	196	55, 83, 69, 41, 97, 111, 29, 196
19.07	tetradecano	198	57, 43, 71, 85, 99, 198
20.98	pentadeceno	210	55, 83, 97, 69, 41, 111, 210
21.13	pentadecano	212	57, 43, 71, 85, 212
PICOS CARACTERISTICOS DE FTALATOS			
25.38	Aromáticos (grupos fenilo)		91
6.94	estireno	104	104, 78, 63, 89
27.93	ftalato	334	149, 57, 104
29.48	Dibutil ftalato	278	149, 57, 278
35.30	Butil fenil metil ester del ácido ftálico	312	149, 91, 206

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO

Radiación arc-Xenon

Sí

Condiciones arc-Xenon

Equipo:
cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+

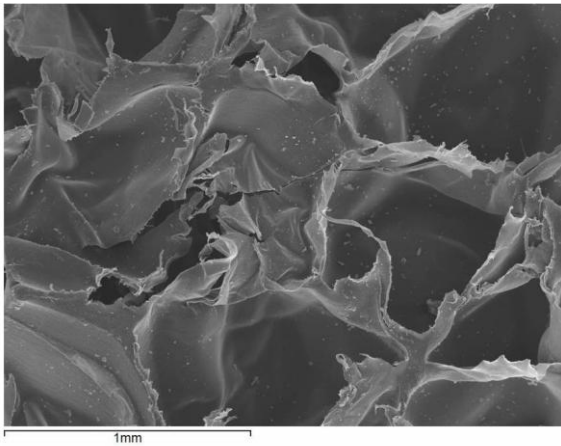
Normativa:
Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").

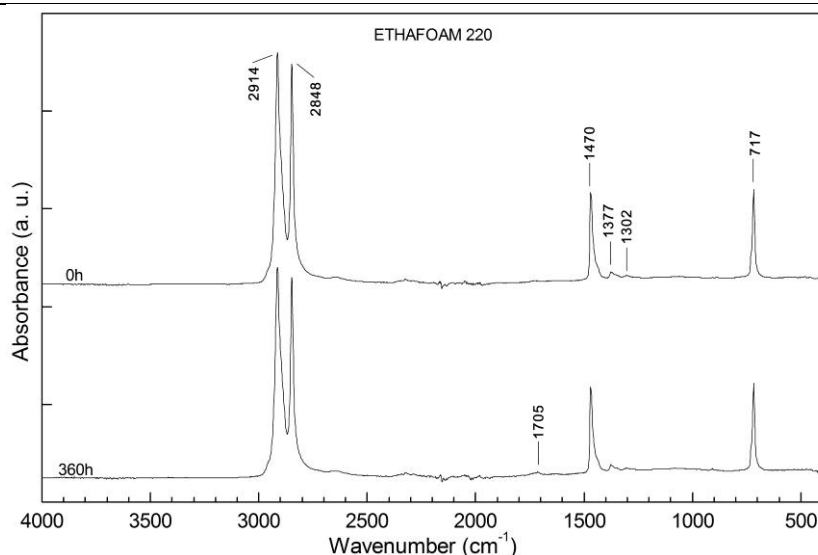
Condiciones de trabajo:
 $\lambda \geq 295\text{nm}$
Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T_{max}=45° C
Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.

Protocolo de envejecimiento:
Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos.
Horas totales de exposición: 1800
Horas totales de oscuridad: 240horas

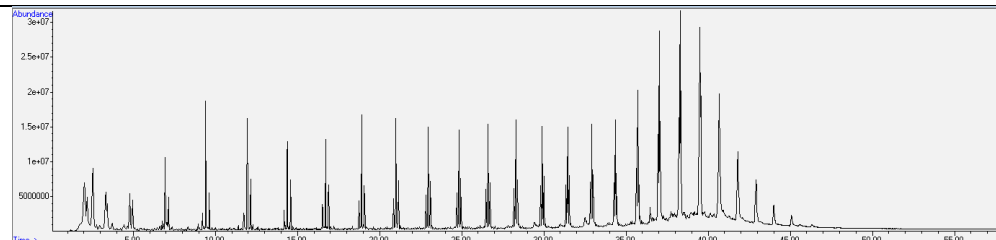
T/HR

Sí

Condiciones T/HR	Equipo: Cámara HERAEUS HC2020. Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints"). Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C durante 24h HR: 30% y T:55°C durante 24h HR: 90% y T:23°C durante 72h HR: 30% y T:55°C durante 24h Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento: Horas totales: 1680h.
T	Sí
Condiciones T	Equipo : Estufa de desecación P SELECTA Condiciones de trabajo: T constante de 60°C Protocolo de envejecimiento Horas totales: 1968H
Observaciones a los ensayos	--
ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Imagen Microscopía electrónica de barrido (MEB)
	
Resultados morfológicos	En la imagen MEB se aprecia ruptura y deterioro de la célula, los efectos de la radiación provocan endurecimiento, fragmentación de material y acumulación de suciedad.

FTIR-ATR

Resultados FTIR-ATR	Aparecen bandas C=O (1705cm ⁻¹) correspondientes a la formación de cetonas y compuestos insaturados (oxidación)
Espectrofotocolorimetría	Si
Resultados espectrofotocolorimetría.	Aparece una variación cromática (amarilleamiento) resultante de los procesos de oxidación producidos después del envejecimiento


Py-GC-MS**CONCLUSIONES**

Valoración final de uso y estabilidad	Espuma de polietileno de baja densidad de célula cerrada. El material experimenta un proceso de oxidación con el envejecimiento bajo la acción de la radiación (amarilleamiento). Está disponible en el mercado con diferentes densidades (220 y 400), el material compositivo es el mismo (LDPE), a mayor densidad mayor eficacia como amortiguador
--	--

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES

Información en la Web	Williams, R. Scott, " <i>Ethafoam and other polyethylene foams in conservation</i> " Conservation online. August 10, 1998 http://www.cool.conservation-us.org/byform/mailling-lists/cdl/1998/1032.html consultado 02/03/2015
------------------------------	---

3.ETHAFOAM® 400

ETHAFOAM® 400	
 	
TIPO DE MATERIAL	Simple.


COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material	
Grupo	Poliiolefinas
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre monómero	Etileno
Acrónimo	LDPE
Fórmula	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$

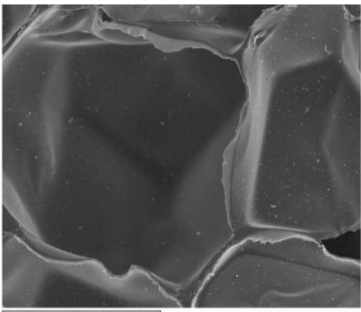
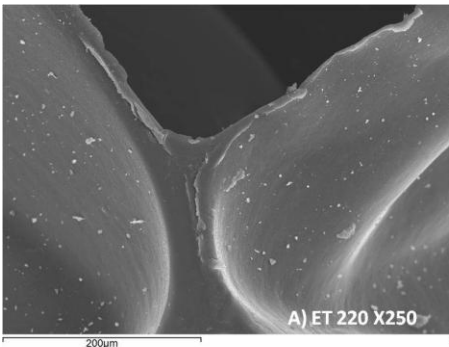
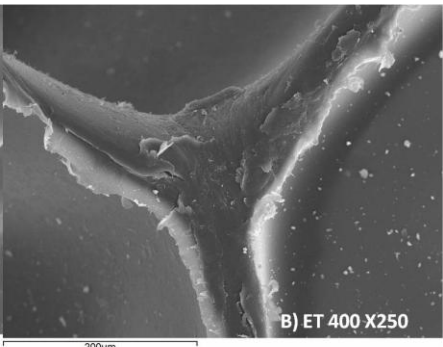
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Sealed Air
Proveedor	Plaesa España
Sinónimos y términos relacionados	Espuma de polietileno
Tipo de presentación	Espuma. Plancha
Observaciones sobre presentación-procesado	Disponible en diferentes colores, tamaños, grosores y densidades de espuma

CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material	
Tg min (°C)	-20 a -125
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	105 a 135
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	0.064g/m³ (densidad de la espuma)
Color	Blanco
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	-
pH max	
Oxidación	fotooxidación
Compatibilida d con otros materiales	
Grado de estabilidad	

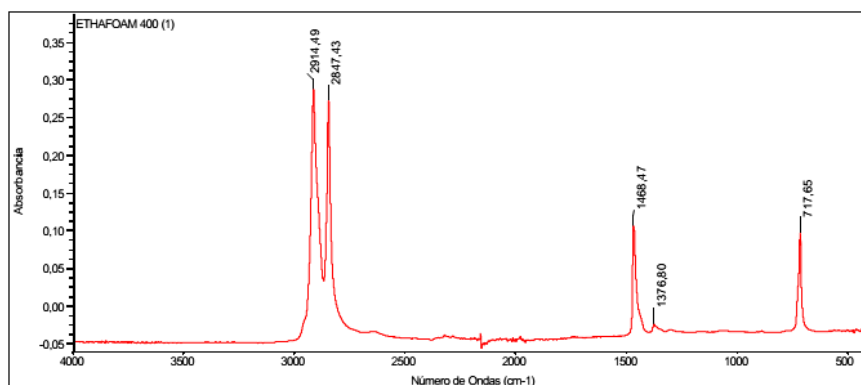
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>Los productos de espuma de polietileno de célula cerrada, extruida y de alto rendimiento Ethafoam® se fabrican para cumplir los más altos niveles de calidad y medioambientales, y son ideales para una amplia gama de aplicaciones de embalaje y otras.</p> <p>Producto de espuma de polietileno de primera calidad Excelentes características de estabilidad dimensional y recuperación Óptima protección amortiguadora contra impactos repetidos</p> <p>http://www.sealedairprotects.com/eu/es/products/foam_packaging/ethafoam.aspx</p> <p>consulta 02/03/2015</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Como soporte estructural en algunos tratamientos
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Como soporte estructural en algunos tratamientos
Pintura y Policromía	Como soporte en algunos tratamientos
Escultura	Como soporte estructural en algunos tratamientos
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Protectores	Uso como protección de obras en diversas disciplinas
Observaciones prácticas sobre protectores	Se realizan troquelados con el volumen de la pieza para inmovilizarla y evitar roturas durante el transporte y almacenamiento
Amortiguadores	Uso como amortiguamiento, bloqueo de la pieza
Observaciones prácticas sobre amortiguadores (golpes, vibraciones, antitérmicos, antihumedad, antirradiaciones.....)	Embalaje antiestático

CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	--
Impacto ambiental, reciclaje	<p>Material que puede ser usado varias veces. Material fácilmente reciclable.</p> <p>http://www.recyclepefoam.com/</p> <p>consulta 02/03/2015</p>  <p>LDPE</p>
Aplicaciones industriales	Usos como embalaje almohadillado para dar sujeción, bloqueo, protección, amortiguación en diversas industrias: automoción, electrónica, construcción, recreación

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Julio 2009
Inicio ensayos envejecimiento	Noviembre 2009
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Fotografías: Microscopía electrónica de barrido (MEB)
<div style="text-align: center;">  <p>ETHAFOAM 400 Material Sin envejecer : Imagen (MEB)</p> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>A) ET 220 X250</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>B) ET 400 X250</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">IMÁGENES (MEB) COMPARACION DE ETHAFOAM 220 Y 400</p>	

Resultados morfológico	<p>Espuma blanca , célula cerrada ($D= 0.12\text{cm}$)</p> <p>En la imagen MEB se observa la diferencia entre Ethafoam de distintas densidades (400 y 220). En el de mayor densidad (400), la separación entre células es mayor, por lo que se constata que hay más cantidad de materia y menos aire siendo este más eficaz en la amortiguación</p>
-------------------------------	---

FTIR-ATR

Jue Jul 07 13:44:41 2011 (GMT+02:00)

BUSCAR PICOS:

Espectros: ETHAFOAM 400 (1)

Región: 4000.00 400.00

Umbral absoluto: -0.029

Sensibilidad: 74

Lista de picos:

Posición:	717.65	Intensidad:	0.0964
Posición:	1376.80	Intensidad:	-0.0252
Posición:	1468.47	Intensidad:	0.106
Posición:	2847.43	Intensidad:	0.275
Posición:	2914.49	Intensidad:	0.287

Resultados FTIR-ATR

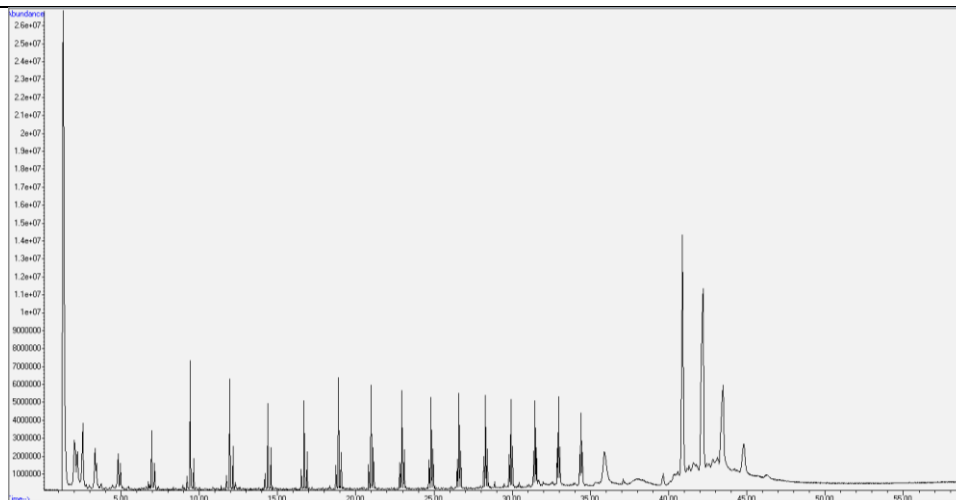
Polietileno de baja densidad

Espectrocolorimetría

Si

Resultados espectrocolor.

L=64.20 a=0.35 b=0.68

Py-GC-MS

Resultados Py-GC-MS

Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	m/z
3.32	1, hepteno	98	56, 41, 70, 98
3.40	heptano	100	43, 71, 57, 100
4.95	octano	114	43, 85, 57, 71, 114
4.80	octeno	112	55, 70, 41, 112, 97
7.14	nonano	128	57, 43, 85, 71, 127
9.46	deceno	140	70, 41, 83, 97, 111, 140
9.63	decano	142	57, 43, 71, 85, 142
11.93	undeceno	154	55, 70, 41, 83, 97, 154
12.15	undecano	156	57, 43, 71, 85, 156
14.37	dodeceno	168	55, 41, 69, 83, 97, 29, 168
14.57	dodecano	170	57, 43, 71, 85, 170
16.7	trideceno	182	55, 69, 83, 97, 111, 29, 182
16.88	tridecano	184	57, 43, 71, 85, 184
18.9	tetradeceno	196	55, 83, 69, 41, 97, 111, 29, 196
19.07	tetradecano	198	57, 43, 71, 85, 99, 198
20.98	pentadeceno	210	55, 83, 97, 69, 41, 111, 210
21.13	pentadecano	212	57, 43, 71, 85, 212
<i>PICOS CARACTERÍSTICOS DE FTALATOS</i>			
25.38	Aromáticos (grupos fenilo)		91
6.94	estireno	104	104, 78, 63, 89
27.93	ftalato	334	149, 57, 104
29.48	Dibutil ftalato	278	149, 57, 278
35.30	Butil fenil metil ester del ácido ftálico	312	149, 91, 206

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO**Radiación arc-Xenon**

Sí

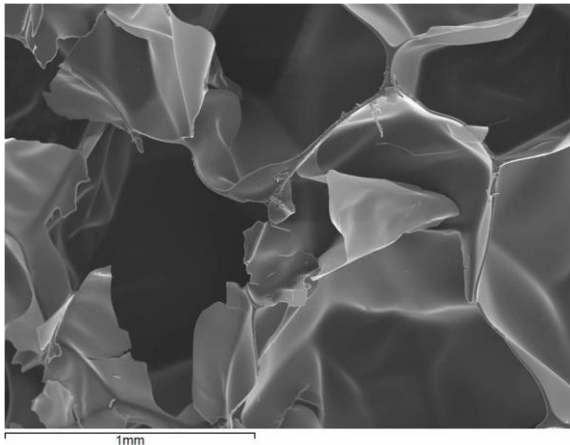
Condiciones arc-Xenon

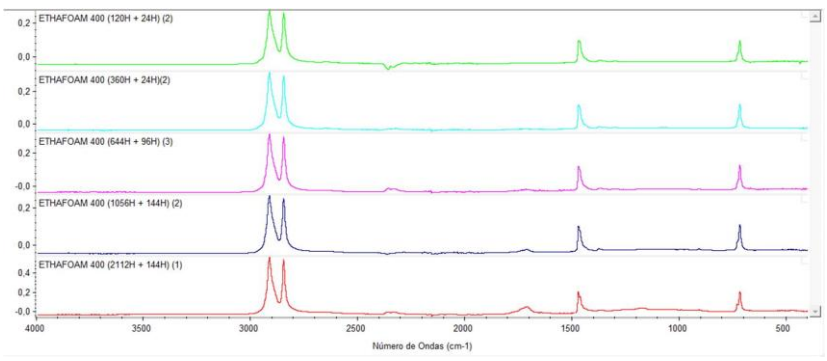
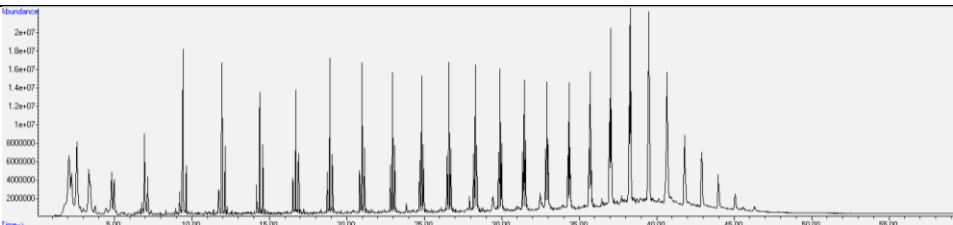
Equipo:
cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+

Normativa:
Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").

Condiciones de trabajo:
 $\lambda \geq 295\text{nm}$
Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45° C
Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.

Protocolo de envejecimiento:
Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos.
Horas totales de exposición: 1800
Horas totales de oscuridad: 240 horas

T/HR	Sí
Condiciones T/HR	Equipo: Cámara HERAEUS HC2020. Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints"). Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C durante 24h HR: 30% y T:55°C durante 24h HR: 90% y T:23°C durante 72h HR: 30% y T:55°C durante 24h Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento: Horas totales: 1680h.
T	Sí
Condiciones T	Equipo : Estufa de desecación P SELECTA Condiciones de trabajo: T constante de 60°C Protocolo de envejecimiento Horas totales: 1968H
Observaciones a los ensayos	--
ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Fotografías: Microscopía electrónica de barrido (MEB).
	
Resultados morfológicos	En la imagen MEB se aprecia ruptura y deterioro de la célula, los efectos de la radiación provocan endurecimiento, fragmentación de material y acumulación de suciedad.

FTIR-ATR 	
Resultados FTIR-ATR	Aparecen bandas en la zona de 1700cm-1 correspondientes al grupo carbonilo(C=O), presente en productos de degradación por oxidación del LDPE
Espectrocolorimetría	Si
Resultados espectrocolor.	Aparece una variación cromática (amarilleamiento) resultante de los procesos de oxidación producidos después del envejecimiento
Py-GC-MS 	
CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	<p>Espuma de polietileno de baja densidad de célula cerrada. El material experimenta un proceso de oxidación con el envejecimiento bajo la acción de la radiación (amarilleamiento).</p> <p>Está disponible en el mercado con diferentes densidades (220 y 400), el material compositivo es el mismo (LDPE), a mayor densidad mayor eficacia como amortiguador</p>
FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	<p>Williams, R. Scott, "<i>Ethafoam and other polyethylene foams in conservation</i>" Conservation online. August 10, 1998 http://www.cool.conservation-us.org/byform/mailling-lists/cdl/1998/1032.html consultado 02/03/2015</p>

4. PLASTAZOTE®

PLASTAZOTE®	
  	
TIPO DE MATERIAL	Simple.

COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
<u>Material 1</u>	
Grupo	Poliiolefinas
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre polímeros	Etileno
Acrónimos	LDPE
Fórmula	$\left[\text{—CH}_2 \text{ — CH}_2 \text{ —} \right]_n$
<u>Otros componentes</u>	Pigmentos sólidos. Las planchas con pigmento negro presentan mayor resistencia y estabilidad frente a la exposición directa a la luz solar (UV e IR).

ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Zotefoams

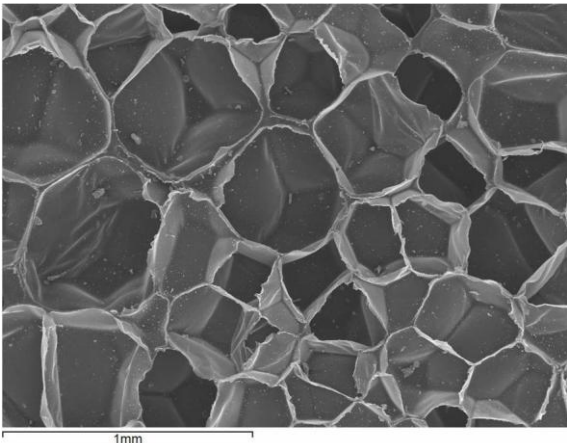
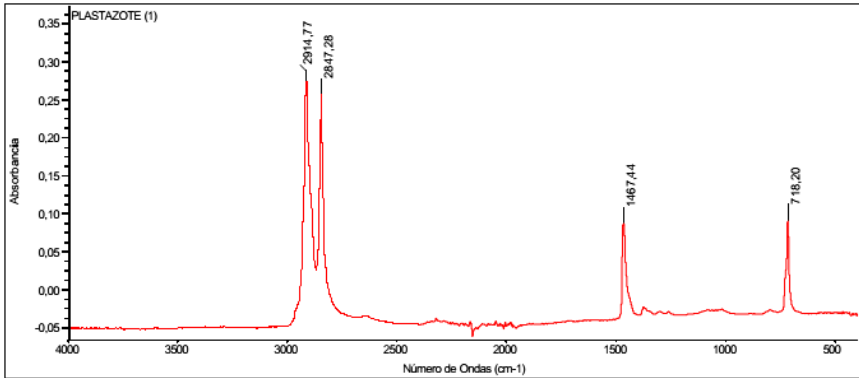
Proveedor	Flexicel, s.a. Zotefoam España. Arte y Memoria
Sinónimos y términos relacionados	Plastazote, espuma de polietileno
Tipo de presentación	Espuma. Planchas o bloques rectangulares. Disponible en diversos colores.
Información sobre procesado	<p>Procesado mediante uso de una solución de gas nitrógeno puro a alta presión que impregna la plancha de polímero extruido reticulado y, posteriormente, se expande en una cámara de presión sin el uso de molde. Este proceso produce espumas con excepcional uniformidad en el tamaño de la célula, bajo olor, extraordinarias propiedades físicas y mecánicas isotrópicas, estructura consistente, alta pureza libre de productos de expansión o residuos.</p> <p>http://www.zotefoams.com/downloads/difference.spanish.pdf consulta 03/03/2015</p>
Observaciones sobre presentación-procesado	Los bloques tienen cortezas de procesado, con posibles restos de talco y otros residuos. No aprovechables en conservación.

CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	
Tg min (°C)	-20 a -125
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	105 a 135
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	0.95 a 0.925g/cm³
Color	Blanco
Propiedades mecánicas	Termoformable 140°C-160°C

PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	No aplicable
pH max	
Oxidación	fotooxidación
Compatibilidad con otros materiales	Con adhesivos de contacto, cintas adhesivas de doble cara, PVA (vigilar emisión de volátiles de los adhesivos utilizados).
Grado de estabilidad	Espuma con cualidades inertes
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>Espuma de polietileno reticulado de célula cerrada. Existe a disposición una amplia gama de combinaciones de polímeros para proporcionar un incremento en la rigidez y una mejora en la resistencia a la temperatura y en la plasticidad. Información extraída de: http://www.zotefoams.com/pages/ES/plastazote.asp consulta:03/03/2015</p> <p>Estable química y dimensionalmente a largo plazo. Químicamente inerte y alto nivel de pureza. Capacidad de absorber cargas de choque. Largo historial de uso. En conservación se suelen utilizar Plastazote LD (baja densidad) de 15-70 kg/m³, como amortiguador de choques, o Plastazote HD (alta densidad) de 30-115 Kg/m³, para soporte de carga extrema.</p> <p>Llevan pigmentos sólidos unidos a la matriz del polímero, no migratorios, no lixiviantes. Peso ligero, flotabilidad, flexibilidad y aislamiento térmico.</p> <p>Densidad: LD (baja densidad),MD (densidad media),HL,HD (alta densidad).</p> <p>Comportamiento frente a cargas eléctricas: espuma eléctricamente conductiva: CN; espuma disipativa estática: SD;</p> <p>Comportamiento frente al fuego: ignífugas (mediante aditivos retardantes) combustión lenta: FR; FM,FB.</p> <p>Distintos tamaños de célula: LC (célula grande),IC(célula intermedia),MC (célula de tamaño medio),SC (célula pequeña),FC (célula fina),SF (célula superfina).</p> <p>http://www.zotefoams.com/downloads/Zotefoams_05-ES.pdf consulta:03/03/2015</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Utilización en la realización de soportes específicos, apoyo de objetos de pequeño o gran peso, como superficie de trabajo.
Observaciones Prácticas en Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Las planchas pueden cortarse y adaptarse con facilidad utilizando una cuchilla o un cutter térmico. Pueden pegarse entre sí mediante resinas reactivadas por calor, cinta de doble cara (vigilar emisión de volátiles de los adhesivos utilizados). Termoformable.
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Apoyo o soporte de obra ya montada (marcos). Revestimiento de cajones para distintos tipos de materiales de patrimonio documental como, monedas, medallas, sellos, negativos fotográficos de vidrio.
Pintura y Policromía	Pueden emplearse en la realización de soportes específicos para inmovilizar escultura policromada durante el tratamiento.
Observaciones Prácticas en Pintura y Policromía	Evitar el rozamiento de la espuma con policromías en mal estado. Intercalar en esos casos un papel neutro o tela no tejida para evitar un posible daño mecánico. El empleo de colores claros resulta práctico para la identificación de posibles fragmentos desprendidos.
Escultura	Pueden emplearse en la realización de soportes específicos para inmovilizar esculturas
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Protectores	Se utilizan como apoyos de objetos, en almacén a largo plazo, embalaje y transporte.
Observaciones prácticas sobre protectores	Las planchas pueden cortarse y adaptarse con facilidad utilizando una cuchilla o un cutter térmico. Pueden pegarse entre sí mediante resinas reactivadas por calor, cinta de doble cara (vigilar emisión de volátiles de los adhesivos utilizados). Químicamente inertes, retardadores del fuego.
Amortiguadores	Como amortiguador de golpes, aislamiento térmico, peso ligero, impermeabilidad
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	El empleo de calor para su transformación (cutter térmico para su corte, uso de pistola termoencoladora), entraña riesgos para la salud por la emanación de humos, y debe realizarse bajo campana extractora.
Aplicaciones industriales	Sanidad, automoción, envasado, construcción, aeroespacial, electrónica

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Mayo 2009
Inicio ensayos envejecimiento	Noviembre 2009

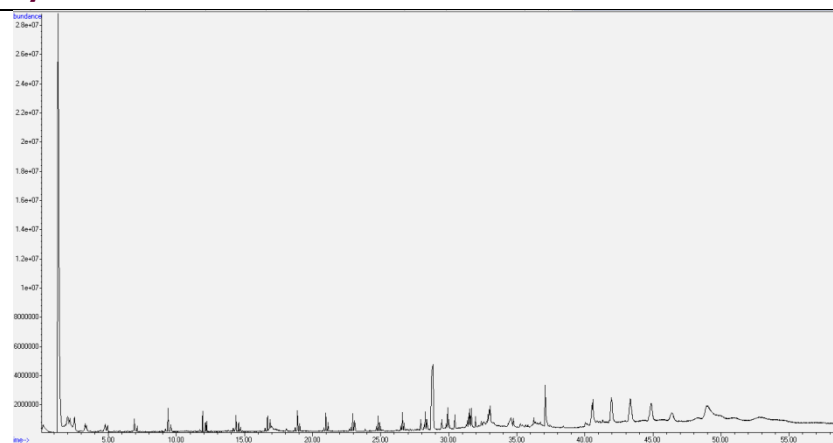
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Fotografía: Microscopía electrónica de barrido (MEB).
	
Resultados morfológico	Espuma blanca. Célula cerrada ($D=0.04\text{cm}$). Debido a la presencia de células cerradas el material es un buen aislante térmico
FTIR-ATR	
 <p>PLASTAZOTE (1)</p> <p>Posición: 2914.77 Intensidad: 0.275 Posición: 2847.28 Intensidad: 0.259 Posición: 1467.44 Intensidad: 0.0863 Posición: 718.20 Intensidad: 0.0918</p> <p> Jue Jul 07 13:59:21 2011 (GMT+02:00) BUSCAR PICOS: Espectros: PLASTAZOTE (1) Región: 4000.00 400.00 Umbral absoluto: 0.041 Sensibilidad: 50 Lista de picos: </p>	

Resultados FTIR-ATR

Polietileno de baja densidad. Aparecen bandas correspondientes a vibraciones de grupos CH_2 , C-H y de cadena $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ que corroboran la presencia de un polietileno. La banda de $1467,44 \text{ cm}^{-1}$ va acompañada de otra banda de menor intensidad (1373 cm^{-1}) que indica la presencia de ramificaciones características del polietileno de baja densidad.

Resultados espectrocolorimetría.

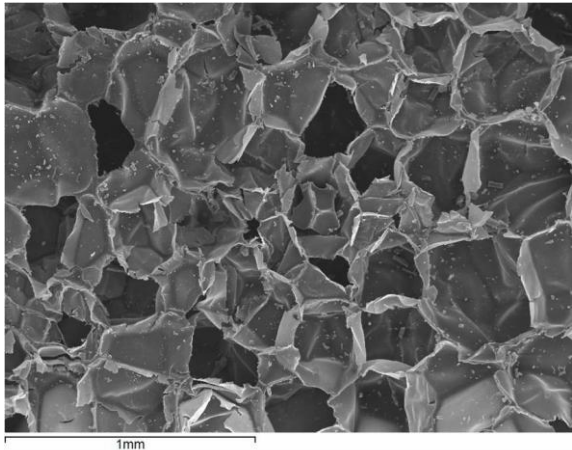
El material analizado es blanco.
 $L=76.01$ $a=0.31$ $b=2.03$

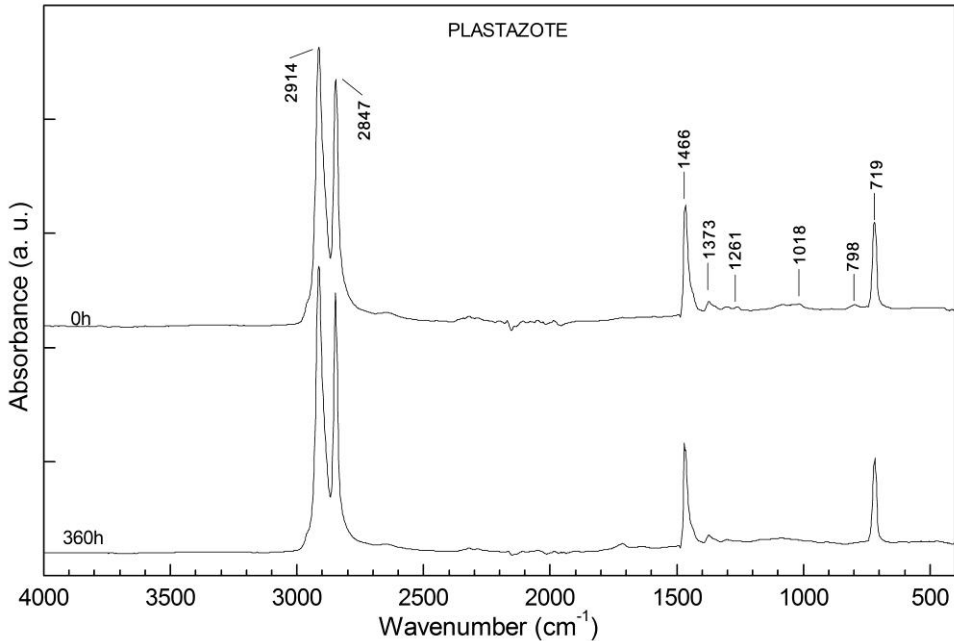
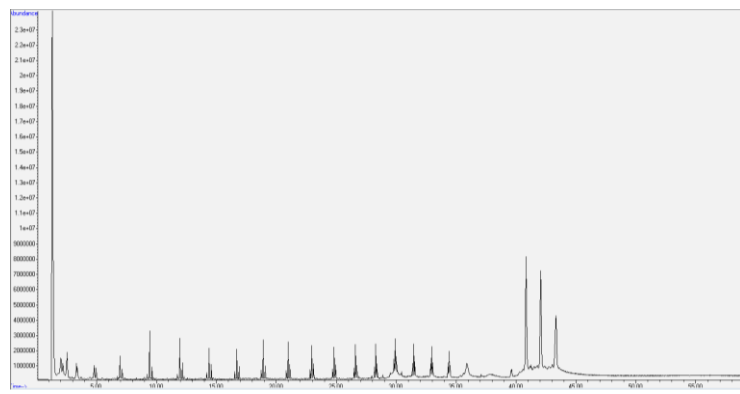
Py-GC-MS**Resultados Py-GC-MS**

Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	m/z
3.32	1, hepteno	98	56, 41, 70, 98
3.40	heptano	100	43, 71, 57, 100
4.95	octano	114	43, 85, 57, 71, 114
4.80	octeno	112	55, 70, 41, 112, 97
7.14	nonano	128	57, 43, 85, 71, 127
9.46	deceno	140	70, 41, 83, 97, 111, 140
9.63	decano	142	57, 43, 71, 85, 142
11.93	undeceno	154	55, 70, 41, 83, 97, 154
12.15	undecano	156	57, 43, 71, 85, 156
14.37	dodeceno	168	55, 41, 69, 83, 97, 29, 168
14.57	dodecano	170	57, 43, 71, 85, 170
16.7	trideceno	182	55, 69, 83, 97, 111, 29, 182
16.88	tridecano	184	57, 43, 71, 85, 184
18.9	tetradeceno	196	55, 83, 69, 41, 97, 111, 29, 196
19.07	tetradecano	198	57, 43, 71, 85, 99, 198
20.98	pentadeceno	210	55, 83, 97, 69, 41, 111, 210
21.13	pentadecano	212	57, 43, 71, 85, 212
<i>PICOS CARACTERISTICOS DE FTALATOS</i>			
25.38	Aromáticos (grupos fenilo)		91
6.94	estireno	104	104, 78, 63, 89
27.93	ftalato	334	149, 57, 104
29.48	Dibutil ftalato	278	149, 57, 278
35.30	Butil fenil metil ester del ácido ftálico	312	149, 91, 206

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación arc-Xenon	Sí
Condiciones arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h; Horas totales de oscuridad: 240h.</p>

T/HR	Si
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h</p>
T	Sí
Condiciones T	<p>Equipo: Estufa de desecación P SELECTA.</p> <p>Condiciones de trabajo: T constante de 60°C.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Horas totales: 1968h.</p>


ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Fotografías: Microscopía electrónica de barrido (MEB).
	
Resultados morfológicos	<p>Las células del material espumado, después del envejecimiento por radiación, aparecen más arrugadas debido a la degradación por oxidación del LDPE</p> <p>Se obtiene un material más frágil y con variación cromática apreciable (amarilleamiento).</p>

FTIR-ATR	
	
Resultados FTIR-ATR	Con el envejecimiento comienzan a aparecer bandas correspondientes a grupos C=O procedentes de compuestos resultantes de procesos de oxidación (1735cm^{-1} y 1717cm^{-1}).
Espectrocolorimetría	Si
Resultados espectrocolor.	Aparece una variación cromática (amarilleamiento) resultante de los procesos de oxidación producidos después del envejecimiento
Py-GC-MS	

CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	<p>El plastazote es un material espumado de célula cerrada lo que le da unas buenas características de aislante térmico y mecánico. Es muy apropiado en materiales delicados (textiles) debido a su menor rozamiento.</p> <p>El polietileno de baja densidad experimenta procesos de oxidación con el envejecimiento bajo la radiación, éste proceso de degradación da lugar a una variación cromática y aumento de fragilidad.</p>

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	<p> www.zotefoams.com www.zotefoams.com/pages/ES/plastazote.asp www.zotefoams.com/pages/ES/conservation.asp www.zotefoams.com/downloads/technical/290_conservationSPA.pdf www.zfoam.com. consultas realizadas 03/03/ 2015 </p>

5 LAMPRASEAL®

LAMPRASEAL®	
	
TIPO DE MATERIAL	Compuesto

COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material 1	Polietileno de baja densidad
Grupo	Poliiolefinas
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre polímeros	Etileno
Acrónimos	LDPE
Fórmula	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$
Material 2	Tejido no tejido de polipropileno
Grupo	Poliiolefinas
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre polímeros 1 - 2- 3	Propileno
Acrónimos 1-2-3	PP
Fórmula	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Proporciones	Fibras

ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Lampraseal®
Proveedor	Productos de Conservación, Gil-Stauffer. SIT, múltiples
Sinónimos y términos relacionados	Papel tisú laminado con polietileno
Tipo de presentación	Lámina. Tejido no tejido.

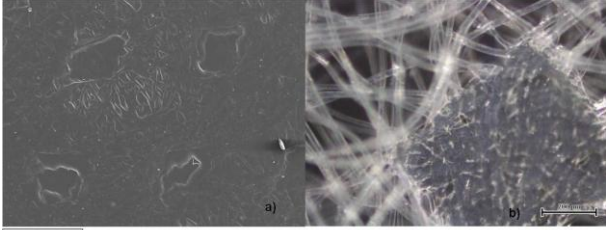
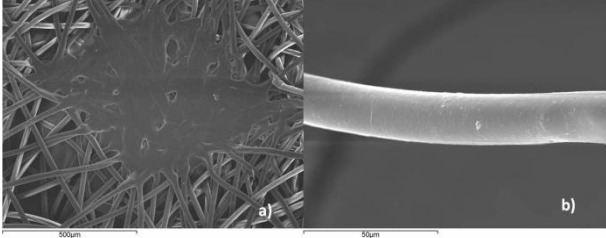
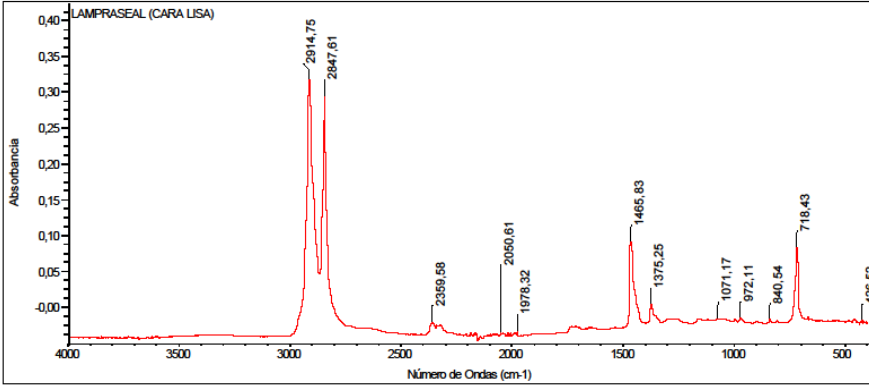
Información sobre procesado	
Observaciones sobre presentación-procesado	Se presenta en bobinas, aspecto de tisú

CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	LDPE
Tg min (°C)	-20 a -125
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	105 a 135
Pf max (°C)	
Material 2	PP
Tg min (°C)	-10 a -20
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	130 a 170
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Color	Blanco
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	--
pH max	
Oxidación	Fotooxidación del LDPE
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	

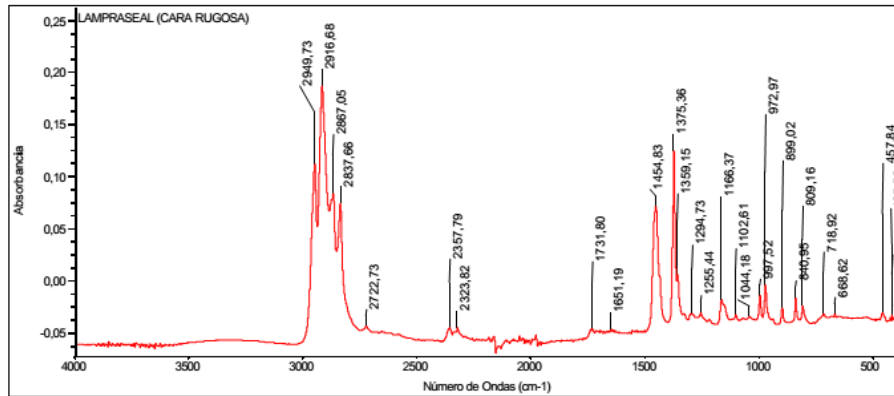
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>Papel tisú laminado con polietileno. Tacto suave. No presenta riesgos de rasgado. Capacidad de adaptarse a cualquier volumen. Ignífugo. Inerte</p> <p>http://www.productosdeconservacion.com/index.php?opcion=2&verMas=1&id=102</p> <p>consulta:03/03/2015</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Almohadillas durante procesos de intervención.
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Protección durante procesos de intervención de piezas con volumen (libros)
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Protectores	En embalaje y envoltura de objetos, para transporte y almacén, a corto y largo plazo.
Observaciones prácticas sobre protectores	Capacidad de adaptarse a cualquier tipo de estructura. Material multicapa: una cara lisa (LDPE) y una cara rugosa (fibras de PP). La cara lisa (LDPE) estará en contacto directo con la obra mientras que la rugosa (PP) quedará hacia el exterior.
Material de barrera	Envoltorio transpirable
Observaciones prácticas sobre materiales de barrera	Material multicapa: una cara lisa (LDPE) y una cara rugosa (fibras de PP). La cara lisa (LDPE) estará en contacto directo con la obra mientras que la rugosa (PP) quedará hacia el exterior.
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	--
Impacto ambiental, reciclaje	--

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Mayo 2009
Inicio ensayos envejecimiento	Mayo 2009

ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Fotografías: Microscopía electrónica de barrido (MEB).
<div><div></div><div>a) y b) Imágenes MEB cara lisa brillante</div><div></div><div>a) Imagen MEB cara rugosa, mate b) Detalle MEB fibra de PP</div></div>	
Resultados morfológico	Base de LDPE con fibras de tejido no tejido de PP. En las imágenes obtenidas en el MEB se aprecia el tejido no tejido de las fibras de PP
FTIR-ATR	
Cara lisa de LDPE	
<div><div><div>Jue Jul 07 14:29:20 2011 (GMT+02:00)</div><div>BUSCAR PICOS:</div><div><div>Espectros:</div><div>LAMPRASEAL (CARA LISA)</div></div><div><div>Región:</div><div>4000,00 400,00</div></div><div><div>Umbral absoluto:</div><div>-0,040</div></div><div><div>Sensibilidad:</div><div>70</div></div><div><div>Lista de picos:</div><div><div><div>Posición:</div><div>426,52</div><div>Intensidad:</div><div>-0,0199</div></div><div><div>Posición:</div><div>718,43</div><div>Intensidad:</div><div>0,0646</div></div><div><div>Posición:</div><div>840,54</div><div>Intensidad:</div><div>-0,0194</div></div><div><div>Posición:</div><div>972,11</div><div>Intensidad:</div><div>-0,0166</div></div><div><div>Posición:</div><div>1071,17</div><div>Intensidad:</div><div>-0,0175</div></div><div><div>Posición:</div><div>1375,25</div><div>Intensidad:</div><div>0,0025</div></div></div></div></div></div>	

Cara rugosa de fibras de PP



Jue Jul 07 14:30:49 2011 (GMT+02:00)

BUSCAR PICOS:

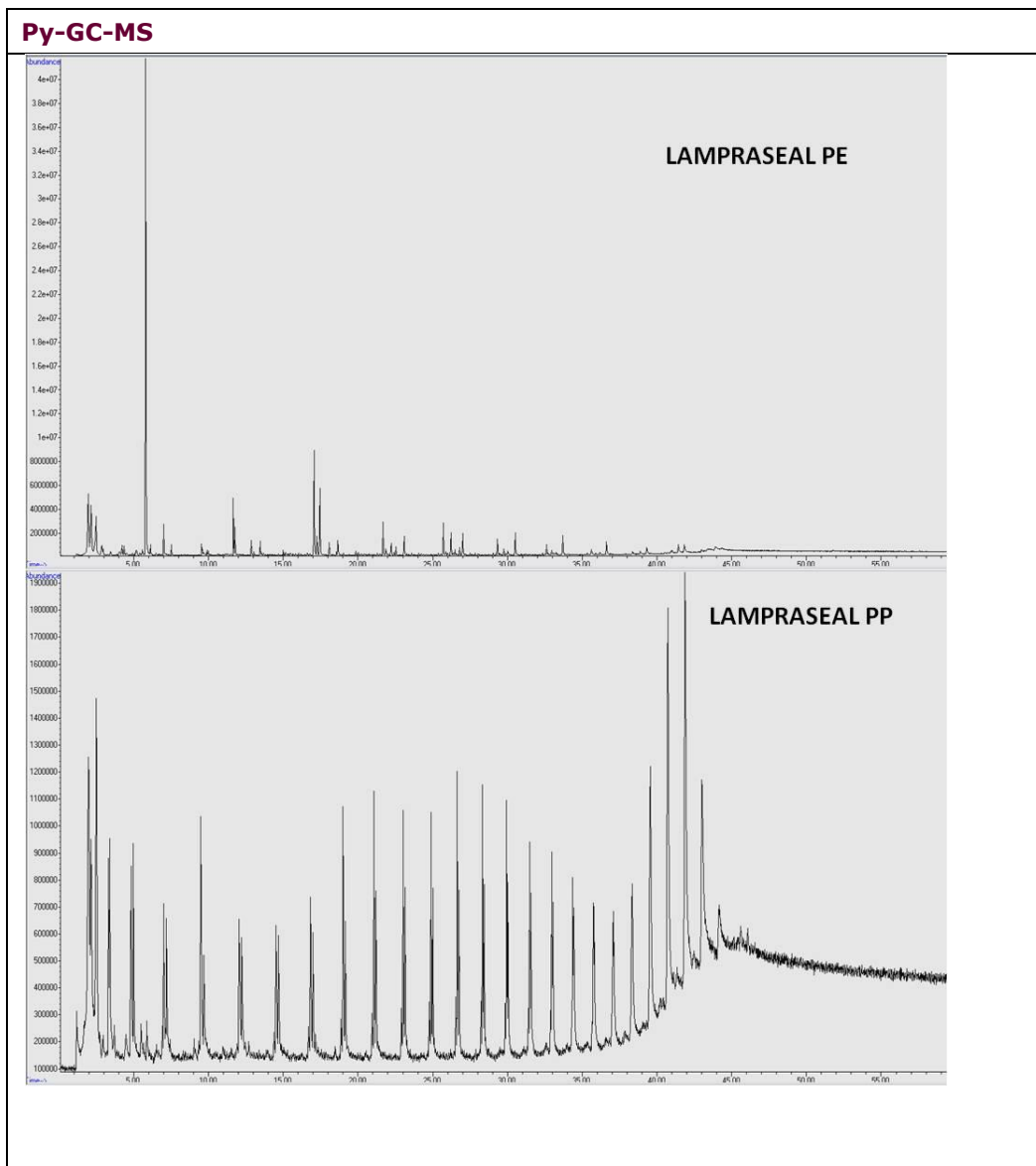
Espectro: LAMPRAEAL (CARA RUGOSA)
 Región: 4000.00 400.00
 Umbral absoluto: -0.048
 Sensibilidad: 75

Lista de picos:

Posición	Intensidad
407.16	-0.0353
418.16	-0.0334
425.58	-0.0359
457.84	-0.0310
668.62	-0.0321
718.92	-0.0322

Posición	Intensidad
809.16	-0.0247
840.95	-0.0168
899.02	-0.0268
972.97	-0.0042
997.52	-0.0145
1044.18	-0.0350
1102.61	-0.0334
1166.37	-0.0184
1255.44	-0.0313
1294.73	-0.0320
1359.15	0.0055
1375.36	0.125
1454.83	0.0710
1651.19	-0.0473
1731.80	-0.0464
2323.82	-0.0455
2357.79	-0.0458
2722.73	-0.0439
2837.66	0.0742
2867.05	0.0833
2916.68	0.187
2949.73	0.113

Resultados FTIR-ATR	Material con dos caras: polietileno de baja densidad y polipropileno isotáctico.
Espectrocolorimetría	Si. Medidas realizadas sobre la cara de PP (cara exterior)
Resultados espectrocolor.	L=98.41 a=0.10 b=0.15



Resultados Py-GC-MS

Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	m/z
PICOS CORRESPONDIENTES A LA CARA DE PE			
9.62	decano	142	57,43,32,71,85,142
9.40	1, deceno	140	41,55,70,83,97,140
11.93	1, undecano	154	55,70,41,83,97,154
12.15	undecano	156	57,43,71,85,156
14.38	1, dodeceno	168	55,69,41,83,97,111,168
PICOS CORRESPONDIENTES A LA CARA DE PP			
2.5	2, metil, 1 penteno	84	56,41,69,84
5.79	2,4 dimetil 1, heptano	126	70,43,55,583,126
11.63	4 metil, 2 undeceno	168	69,43,57,83,111,125
11.74	2 metil, 3 hepteno		69,55,83,112
12.84	2, 3 dimetil 3 hepteno	102	69,83,43,57,125
17.04	2 isopropil, hexeno		69,43,83,55,111,125
17.22	2 metil, 2 penteno		69,43,85,55,111,125,154
17.4	4 metilenheptano		69,55,43,85,111,154

Ensayos tracción**Resultados de Probeta:**

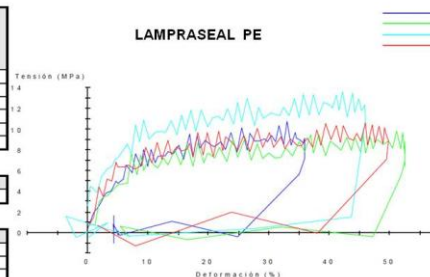
Probeta	Anchura mm	Espesor mm	Esfuerzo de rotura MPa	Alargamiento a la rotura %	Esfuerzo punto de fluencia MPa	Alargamiento punto de fluencia %
1	10,000	0,015	7,083	35,960	***	***
2	10,000	0,015	7,533	52,552	***	***
3	10,000	0,015	10,878	46,056	***	***
4	10,000	0,015	7,054	49,508	***	***
Media	10,000	0,015	8,137	46,019	***	***
Dev. Std.	0,000	0,000	1,841	7,212	***	***

Entradas de Cálculo:

Nombre	Valor	Unidades
Longitud inicial	50,000	mm

Entradas de Ensayo:

Nombre	Valor	Unidades
Distancia entre Mordazas	100,0	mm
Frecuencia de muestreo	10,0	Hz
Velocidad inicial	500,0	mm/min

LAMPRASEAL PE**Resultados de Probeta:**

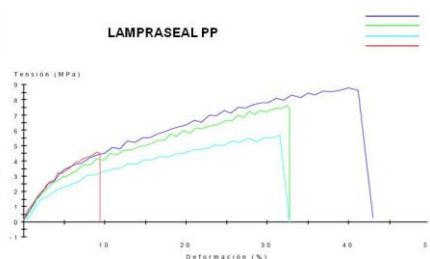
Probeta	Anchura mm	Espesor mm	Esfuerzo de rotura MPa	Alargamiento a la rotura %	Esfuerzo punto de fluencia MPa	Alargamiento punto de fluencia %
1	10,000	0,120	8,647	41,188	***	***
2	10,000	0,130	7,432	32,768	***	***
3	10,000	0,150	5,676	31,616	***	***
4	10,000	0,150	4,487	9,408	***	***
Media	10,000	0,138	6,561	28,745	***	***
Dev. Std.	0,000	0,015	1,843	13,579	***	***

Entradas de Cálculo:

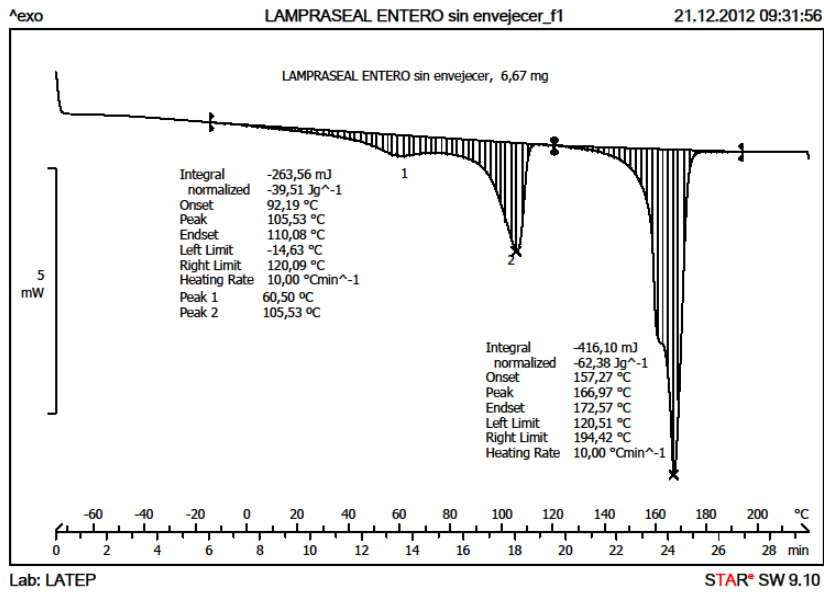
Nombre	Valor	Unidades
Longitud inicial	50,000	mm

Entradas de Ensayo:

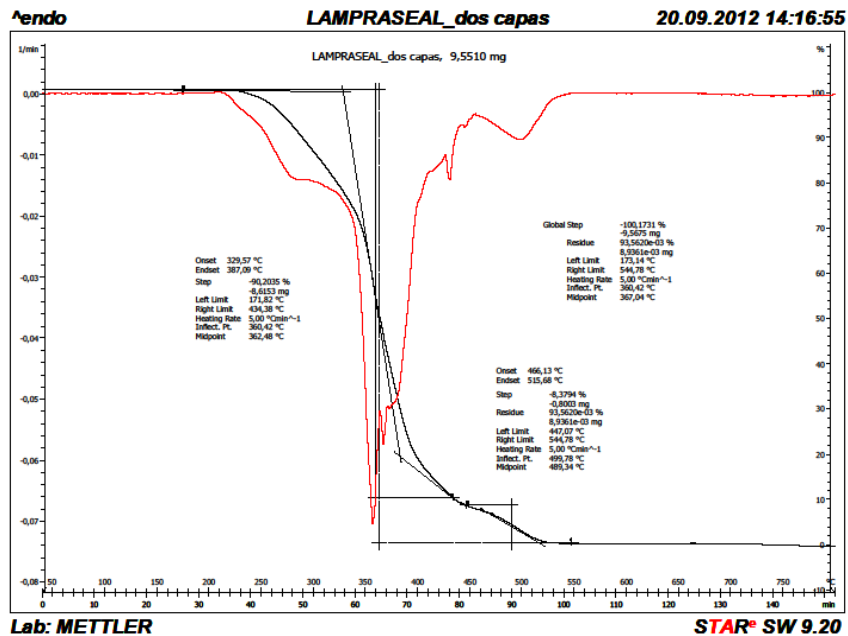
Nombre	Valor	Unidades
Distancia entre Mordazas	100,0	mm
Frecuencia de muestreo	10,0	Hz
Velocidad inicial	500,0	mm/min

LAMPRASEAL PP**Resultados ensayos tracción**

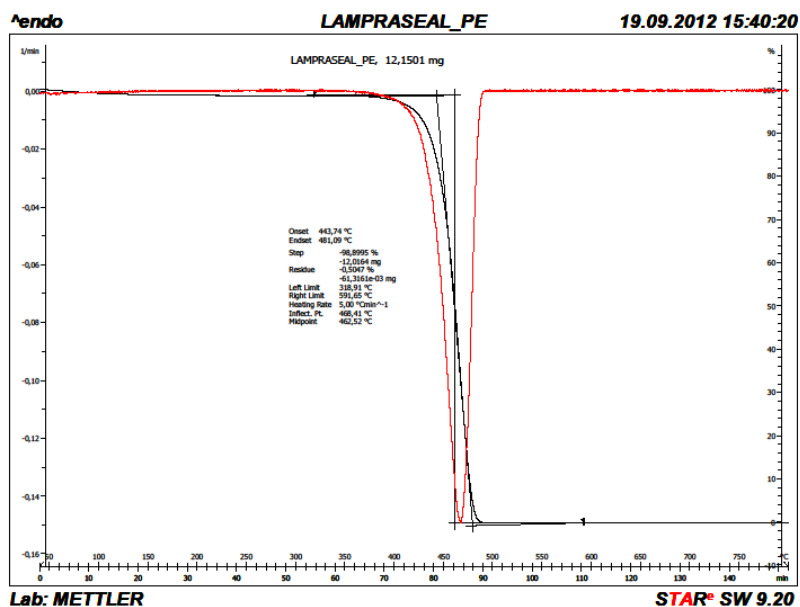
Los ensayos se realizan con las capas de PE y PP separadas, la capa de PE no da resultados concluyentes mientras que la capa de PP muestras un gráfico de deformación correspondiente a un material elástico sin punto de fluencia claro.

Análisis DSC**Análisis TGA**

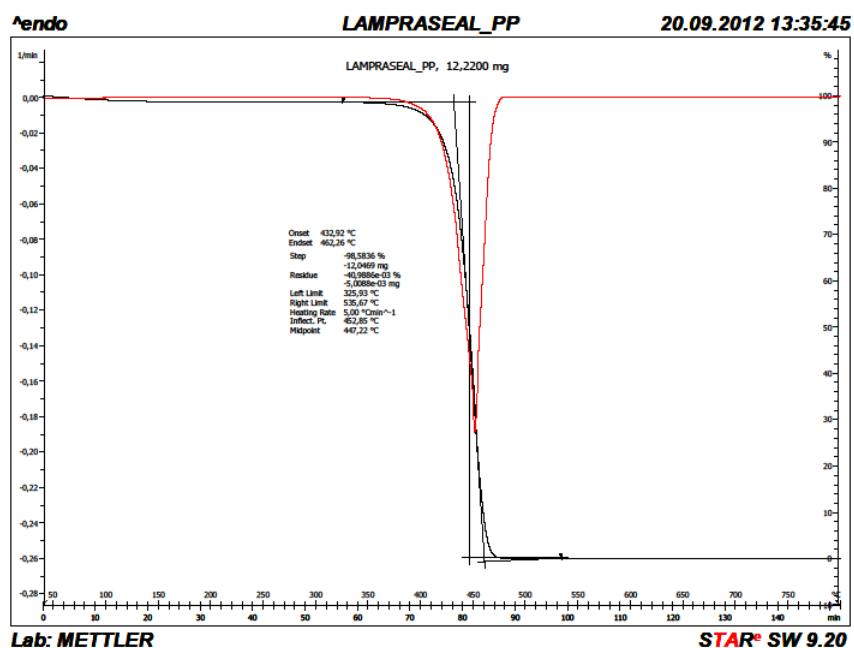
Lampraseal entero (LDPE y PP)

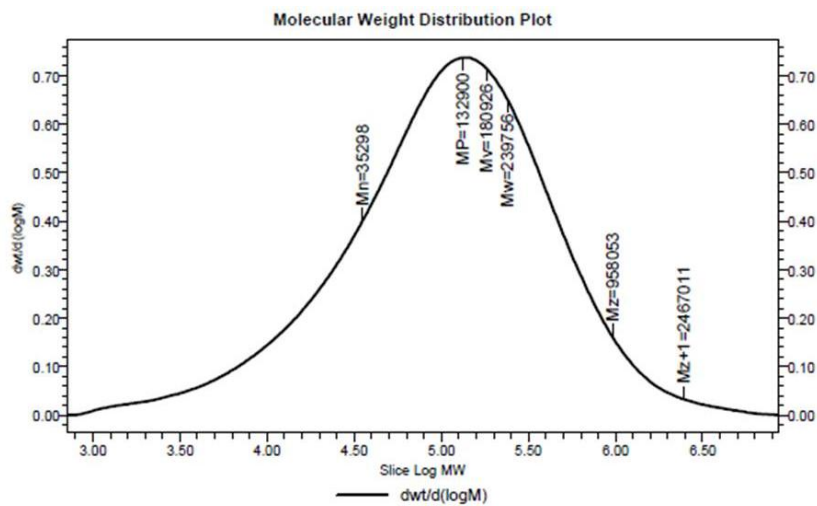


Lampraseal (LDPE)



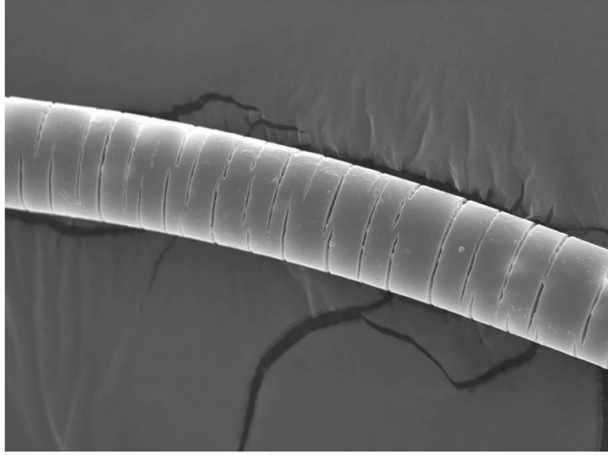
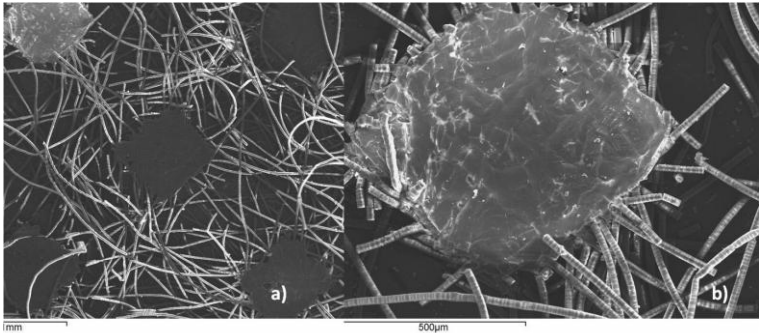
Lampraseal (PP)

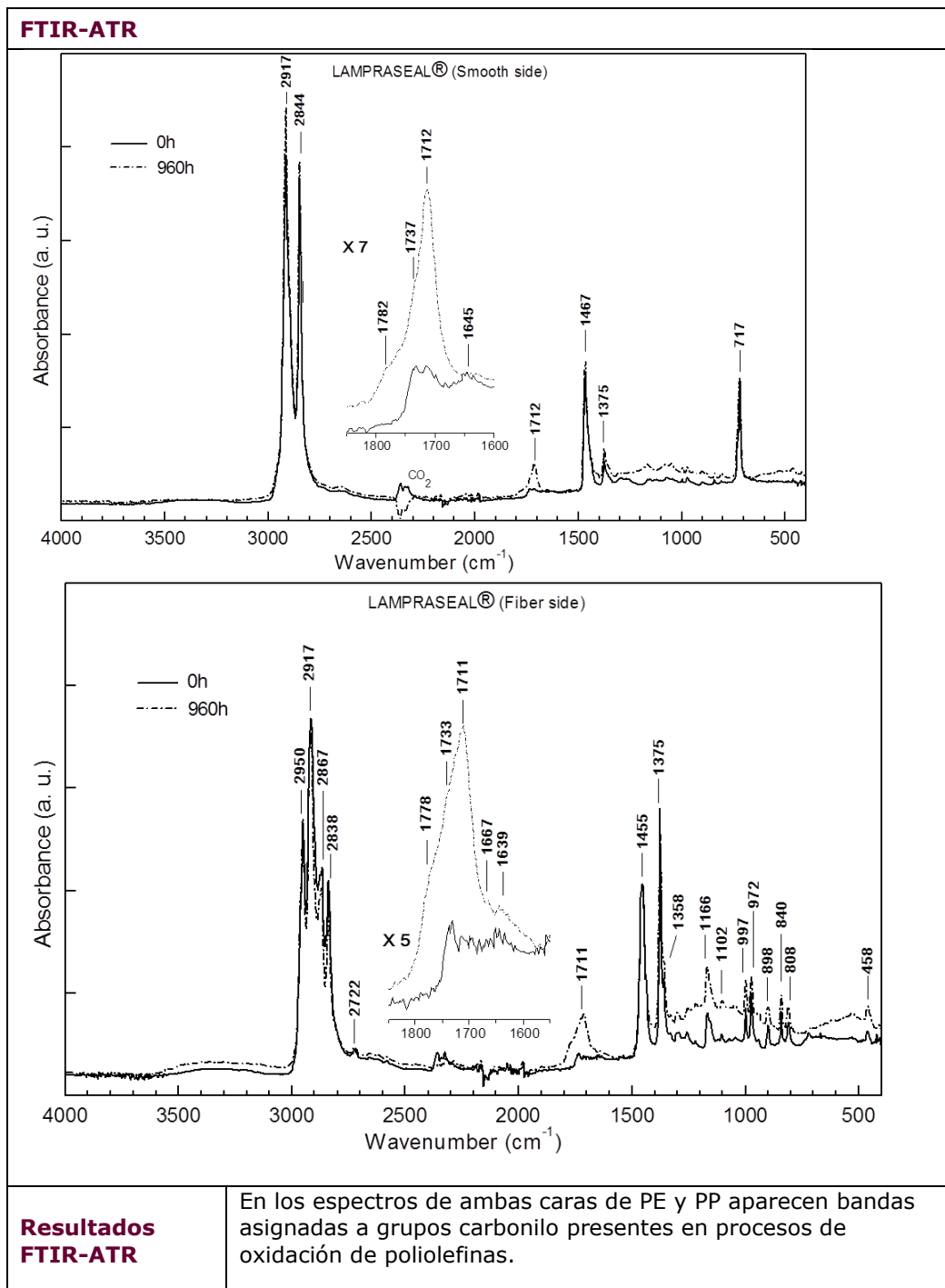


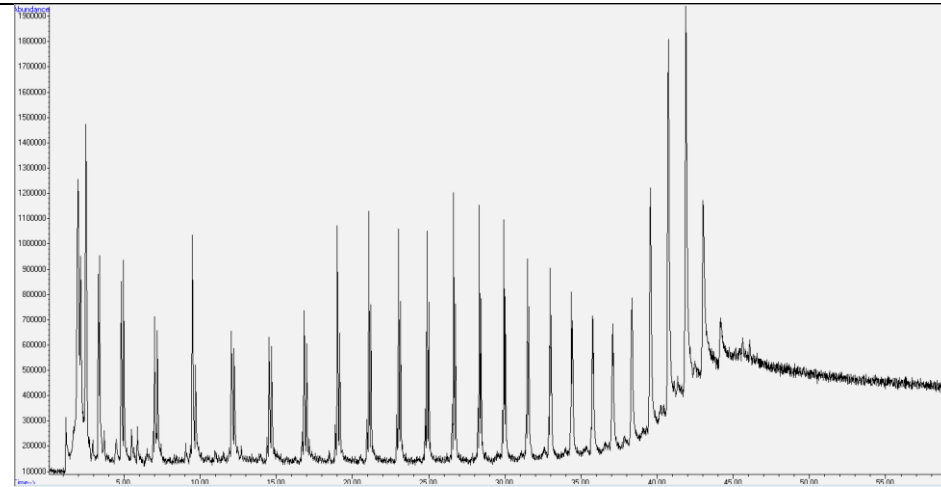
GPC-SEC**GPCV Results**

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mv	K	alpha	Mn visc	Intrinsic Viscosity	Polydispersity	Mz+1 (Daltons)
1	LAMPRASEAL ENTERO	35298	239756	132900	958053	180926	0.000410	0.63	56217	0.723	6.79	2467011

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación arc-Xenon	Si
Condiciones arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h</p>
T/HR	Si
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h</p>

ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Fotografías: Microscopía electrónica de barrido (MEB).
 <p>Fibra de PP envejecida</p>  <p>a) Imagen MEB cara mate rugosa b) Detalle de fibras PP</p>	
Resultados morfológicos	Con la radiación se observa una disgregación de fibras de la cara mate y el deterioro de las mismas (imagen fibra de PP envejecida)



Py-GC-MS**Ensayos tracción****Resultados de Probeta:**

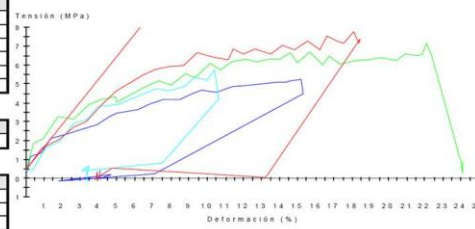
Probeta	Anchura mm	Espesor mm	Esfuerzo de rotura MPa	Alargamiento a la rotura %	Esfuerzo punto de fluencia MPa	Alargamiento punto de fluencia %
1	10,000	0,030	5,237	15,168	***	***
2	10,000	0,020	6,525	22,432	***	***
3	10,000	0,020	4,223	10,668	***	***
4	10,000	0,018	7,412	18,444	***	***
Media	10,000	0,022	5,849	16,678	***	***
Desv. Std.	0,000	0,005	1,405	4,988	***	***

Entradas de Cálculo:

Nombre	Valor	Unidades
Longitud inicial	50,000	mm

Entradas de Ensayo:

Nombre	Valor	Unidades
Distancia entre Mordazas	100,0	mm
Frecuencia de muestreo	10,0	Hz
Velocidad inicial	500,0	mm/min

LAMPRASEAL PE**Resultados de Probeta:**

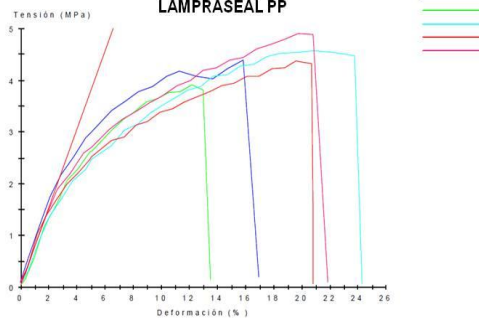
Probeta	Anchura mm	Espesor mm	Esfuerzo de rotura MPa	Alargamiento a la rotura %	Esfuerzo punto de fluencia MPa	Alargamiento punto de fluencia %
1	10,000	0,132	4,370	15,828	4,162	11,304
2	10,000	0,146	3,806	12,960	3,913	12,176
3	10,000	0,152	4,466	23,728	4,577	20,892
4	10,000	0,180	4,325	20,692	4,362	19,584
5	10,000	0,137	4,894	20,792	4,894	19,736
Media	10,000	0,149	4,372	18,800	4,382	16,738
Desv. Std.	0,000	0,019	0,388	4,324	0,377	4,601

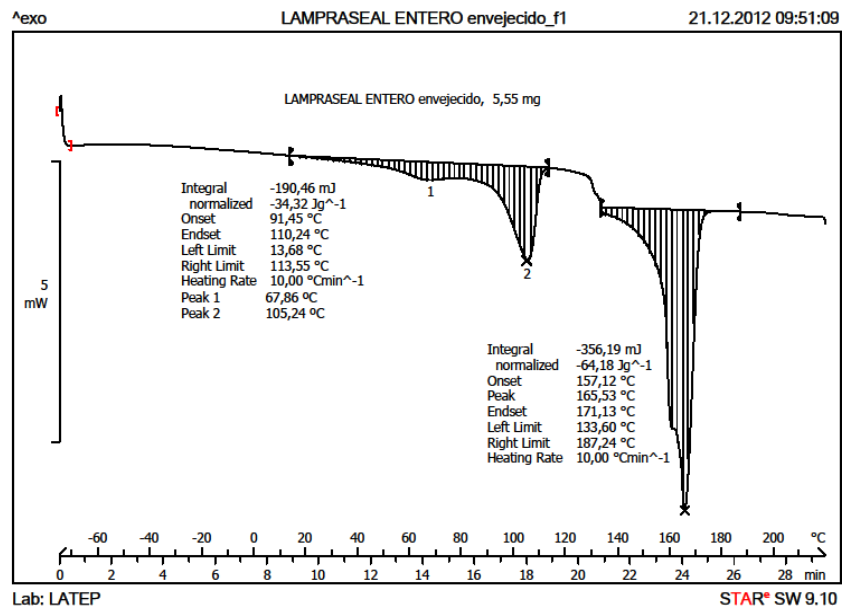
Entradas de Cálculo:

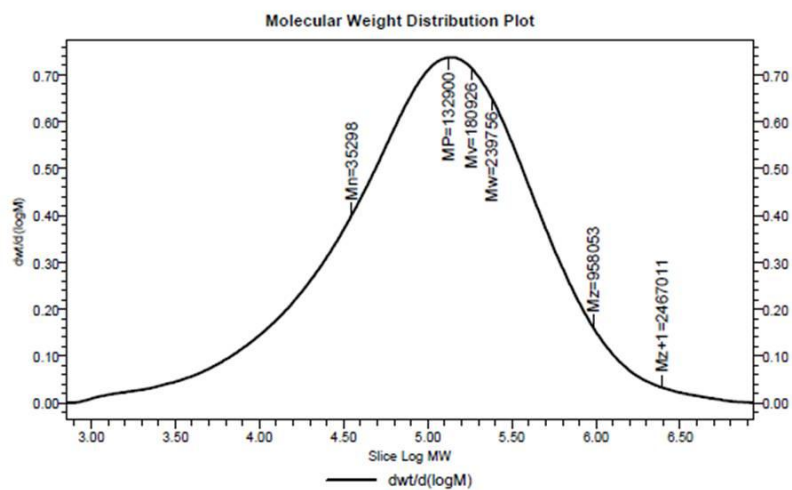
Nombre	Valor	Unidades
Longitud inicial	50,000	mm

Entradas de Ensayo:

Nombre	Valor	Unidades
Distancia entre Mordazas	100,0	mm
Frecuencia de muestreo	10,0	Hz
Velocidad inicial	500,0	mm/min

LAMPRASEAL PP

Análisis DSC

GPC-SEC

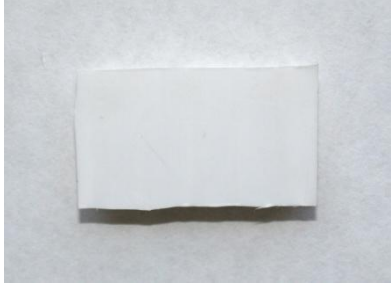

GPCV Results

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mv	K	alpha	Mn visc	Intrinsic Viscosity	Polydispersity	Mz+1 (Daltons)
1	LAMPRASEAL ENTERO	35298	239756	132900	958053	180926	0.000410	0.63	56217	0.723	6.79	2467011

CONCLUSIONES**Valoración final de uso y estabilidad**

Material que presenta fotooxidación.


6 COROPLAST®

COROPLAST®	
	
TIPO DE MATERIAL: Simple	

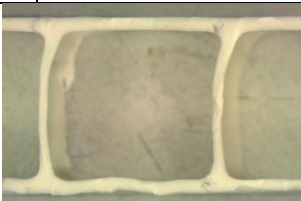
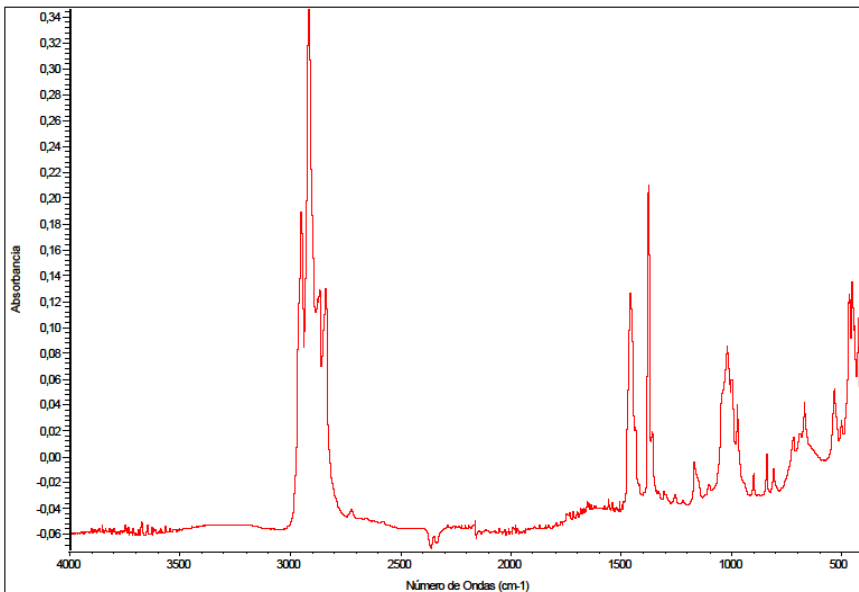
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
<u>Material</u>	
Grupo	Poliiolefinas
Tipo de polímero	Copolímero
Nombre monómeros	Etileno-propileno
Acrónimos	PE-PP
Fórmula	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$
<u>Otros componentes</u>	Carga: talco

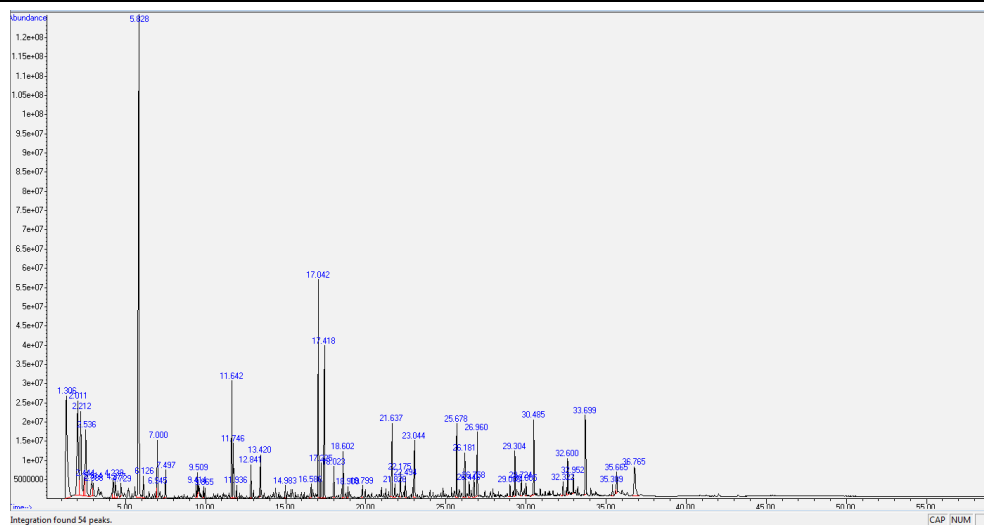
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Coroplast®
Proveedor	
Sinónimos y términos relacionados	Soporte PP. Los materiales Coroplast®, Polionda® y planchas de PP se usan indistintamente, aunque la composición varia.
Tipo de presentación	Plancha corrugada
Observaciones sobre presentación-procesado	Disponible en distintas medidas y colores
CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Tg min (°C)	
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	160
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	0.90-0.96g/cm³
Color	Blanco
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	No aplica
pH max	
Oxidación	
Compatibilidad con otros materiales	---
Grado de estabilidad	---

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	http://www.coroplast.com/catalog/coroplast/ consulta 04/03/2015

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Soporte	Uso como soporte y fabricación de cajas de almacenamiento y transporte.
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	En el almacenamiento evitar la acumulación de polvo y la temperatura de almacenaje recomendada por el fabricante es 60°C. El polvo liberado al cortar las planchas de coroplast es irritante para ojos y mucosas. Realizarlo con protección adecuada.
Impacto ambiental, reciclaje	El producto no es biodegradable. Reciclable 
Aplicaciones industriales	Construcción. Industria de la impresión (interior y exterior).

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Soportes rígidos de pequeño tamaño y realización de cajas de almacenaje
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Soporte
Escultura	Soportes rígidos de pequeño tamaño y realización de cajas de almacenaje

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Mayo 2009
Inicio ensayos envejecimiento	No realizados
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Imagen microscópica. Microscopia estereoscópica. 0.8X
	
Resultados morfológico	Estructura rígida celular
FTIR-ATR	
	
Resultados FTIR-ATR	Copolimero polipropileno-polietileno(PP-PE)
Espectrocolorimetría	Si
Resultados espectrocolor.	L=89.84 a= -0.71 b= 2.56

Pyr-CG-MS

TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	COMPUESTO	MW	M/Z
2	propeno	42	41, 38
2.2	pentano	72	43, 39, 72
2.5	2, metil, 1 penteno	84	56, 41, 69, 84
5.79	2, 4 dimetil 1, heptano	126	70, 43, 55, 83, 126
11.63	4 metil, 2 undeceno	168	69, 43, 57, 83, 111, 125
11.74	2 metil, 3 hepteno		69, 55, 83, 112
12.84	2, 3 dimetil 3 hepteno	102	69, 83, 43, 57, 125
17.04	2 isopropil, hexeno		69, 43, 83, 55, 111, 125
17.22	2 metil, 2 penteno		69, 43, 85, 55, 111, 125, 154
17.4	4 metilenheptano		69, 55, 43, 85, 111, 154

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO

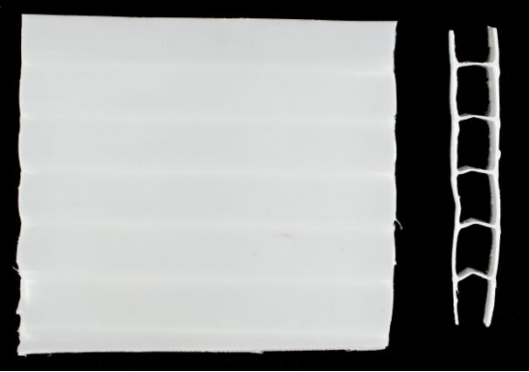
No se realizan ensayos de envejecimiento

CONCLUSIONES**Valoración final de uso y estabilidad**

Material no envejecido.

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES**Información en la Web**
http://www.coroplast.com/pdf/Corrugated%20Packaging%20&%20Graphic%20Grades_msds05212014.pdf
<http://www.coroplast.com/catalog/coroplast>
 consultas realizadas 03/03/ 2015

7 POLIONDA®

POLIONDA®	
	
TIPO DE MATERIAL: Simple	


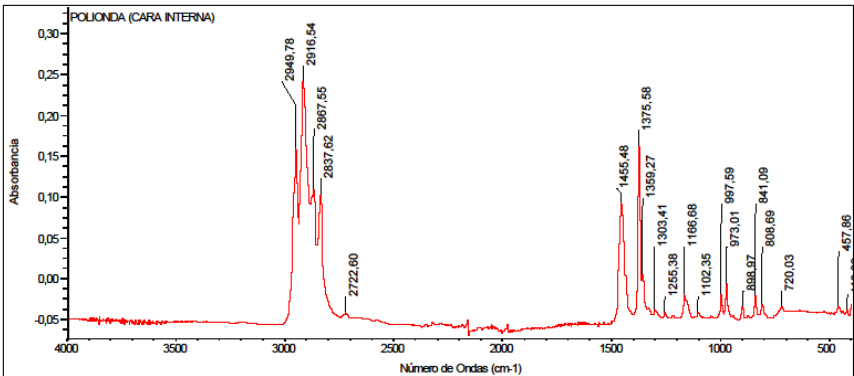
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material	
Grupo	Poliiolefinas
Tipo de polímero	Copolímero
Nombre polímeros	Polietileno-polipropileno
Acrónimos	PE-PP
Fórmula	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$

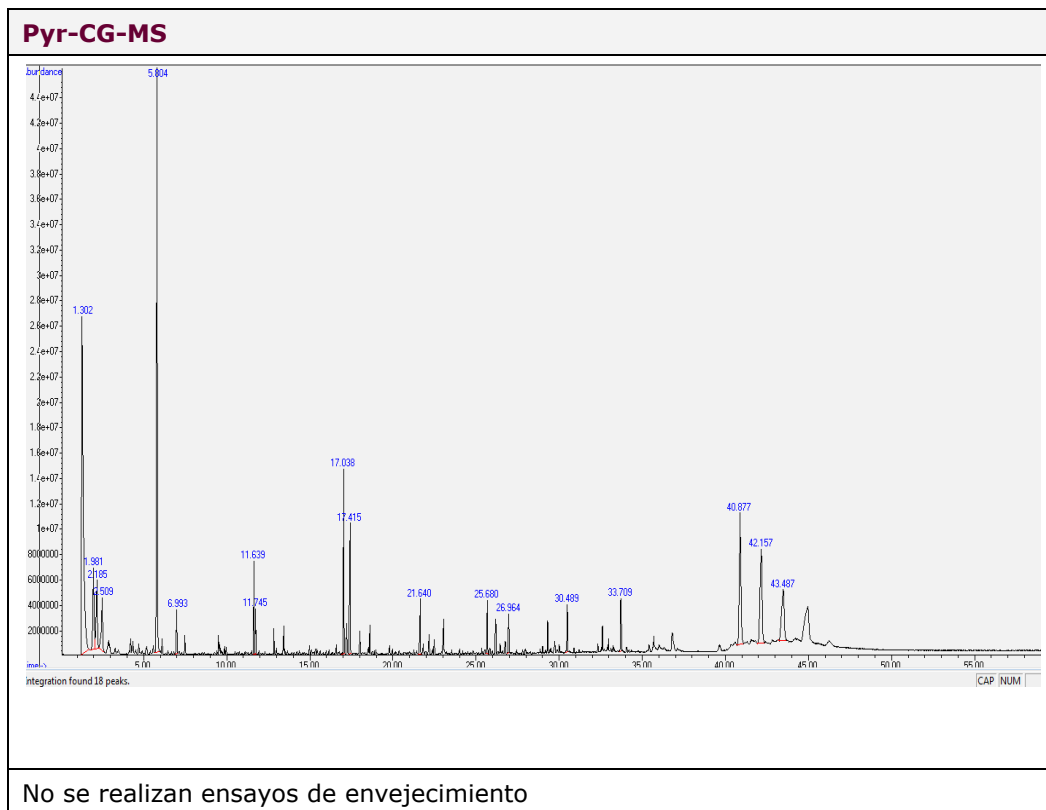
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Polionda
Proveedor	Polionda (Brasil). Material comercializado en Brasil.
Sinónimos y términos relacionados	Plancha PP corrugado. Los materiales Coroplast®, Polionda® y planchas de PP se usan indistintamente, aunque la composición varia.
Tipo de presentación	Plancha corrugada
Observaciones sobre presentación-procesado	Disponible en distintas medidas y colores
CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Tg min (°C)	160
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	0.90-0.96g/cm³
Color	Blanco
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	No aplica
pH max	
Compatibilidad con otros materiales	---
Grado de estabilidad	---

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	http://www.polionda.com.br/index.php consulta 04/03/2015

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Soporte	Uso como soporte y fabricación de cajas de almacenamiento y transporte.
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	<p>En el almacenamiento evitar la acumulación de polvo y la temperatura de almacenaje recomendada por el fabricante es 60°C.</p> <p>El polvo liberado al cortar las planchas de polionda es irritante para ojos y mucosas. Realizarlo con protección adecuada.</p>
Impacto ambiental, reciclaje	<p>El producto no es biodegradable. Reciclable</p> 
Aplicaciones industriales	Construcción. Industria de la impresión (interior y exterior), automoción, alimentos, industria farmacéutica.

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Soportes rígidos de pequeño tamaño y realización de cajas de almacenaje
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Soporte
Escultura	Soportes rígidos de pequeño tamaño y realización de cajas de almacenaje

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS															
Fecha adquisición material	Mayo 2009														
Inicio ensayos envejecimiento	No realizados														
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO															
Morfológicos	Imagen microscópica. Microscopia estereoscópica. 0.8X														
															
Resultados morfológico	Estructura rígida celular														
FTIR-ATR															
 <p>Jue Jul 07 15:06:54 2011 (GMT+02:00) BUSCAR PICOS: Espectros: POLICIONDA (CARA INTERNA) Región: 4000,00 400,00 Umbral absoluto: -0,047 Sensibilidad: 75 Lista de picos:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Posición</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>418,96</td><td>-0,0400</td></tr> <tr><td>457,86</td><td>-0,0356</td></tr> <tr><td>720,03</td><td>-0,0360</td></tr> <tr><td>808,66</td><td>-0,0331</td></tr> <tr><td>841,09</td><td>-0,0224</td></tr> <tr><td>896,97</td><td>-0,0357</td></tr> </tbody> </table>		Posición	Intensidad	418,96	-0,0400	457,86	-0,0356	720,03	-0,0360	808,66	-0,0331	841,09	-0,0224	896,97	-0,0357
Posición	Intensidad														
418,96	-0,0400														
457,86	-0,0356														
720,03	-0,0360														
808,66	-0,0331														
841,09	-0,0224														
896,97	-0,0357														
Resultados FTIR-ATR	Copolimero polipropileno-polietileno(PP-PE)														
Espectrocolorimetría	Si														
Resultados espectrocolor.	L=80.49 a= -0.95 b= -0.89														



CONCLUSIONES

Valoración final de uso y estabilidad

Material no envejecido.

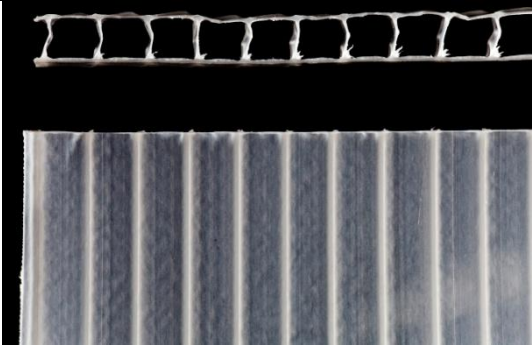
FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES

Información en la Web

<http://www.polionda.com.br/produtos.php?cat=42>

consultas realizadas 03/03/ 2015

8. PPCELULAR


PPCELULAR	
	
TIPO DE MATERIAL	Simple
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
<u>Material 1</u>	
Grupo	Poliiolefinas
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre polímero	Polipropileno
Acrónimos	PP
Fórmula	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Otros componentes	Carga: talco

ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	-
Proveedor	Resopal, Servei Stacio
Sinónimos y términos relacionados	Plancha de polipropileno celular.
Tipo de presentación	Plancha celular compacta (corrugado)
Información sobre procesado	
Observaciones sobre presentación-procesado	Se presenta en diferentes colores. El material estudiado es el blanco

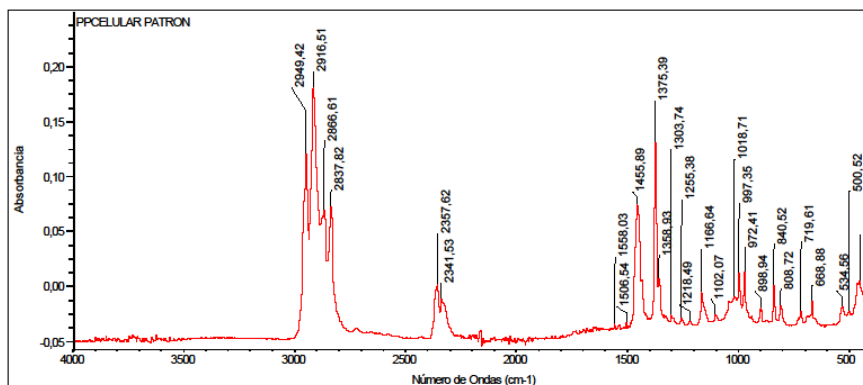
CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	
Tg min (°C)	-10 a -20
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	130 a 170
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	0.92g/cm³
Color	Blanco
PROPIEDADES QUÍMICAS	
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>Certificado para uso alimentario. Fácil de manipular: puede cortarse, sujetarse, anclarse, lavarse con agua. Puede soldarse con ultrasonidos, termoconformarse, grabarse, perforarse,... Admite impresión serigráfica (+0,1 mm/-0,2 mm de tolerancia de espesores). Es rígido y resistente al rasgado, plegado y flexión. Resiste temperaturas entre -20°C y 90°C. Resistente al agua y a la intemperie. Resistente a los agentes químicos. http://www.mwmaterialsworld.com/es/poli-propileno-celular.html Consultado 03/03/2015</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Soporte y realización de cajas de pequeño tamaño
Pintura y Policromía	Soporte y realización de cajas de pequeño tamaño
Escultura	Soporte y realización de cajas de pequeño tamaño

CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Amortiguadores	Fabricación de cajas para transporte y almacenaje. Se puede troquelar.
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación – seguridad	Material, ligero, rígido y fácil de manipular.
Impacto ambiental, reciclaje	Es 100% reciclable 
Aplicaciones industriales	Artes gráficas, decoración, cartelería, carpetas, señalización y embalaje.

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Mayo 2009
Inicio ensayos envejecimiento	Mayo 2009
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Imagen: microscopio esteroscópico 0.8X 
Resultados morfológico	La imagen muestra el material corrugado

FTIR-ATR

Jue Jul 07 15:16:42 2011 (GMT+02:00)

BUSCAR PICOS:

Espectro: PPCELLULAR PATRON

Región: 4000,00 400,00

Umbral absoluto: -0,036

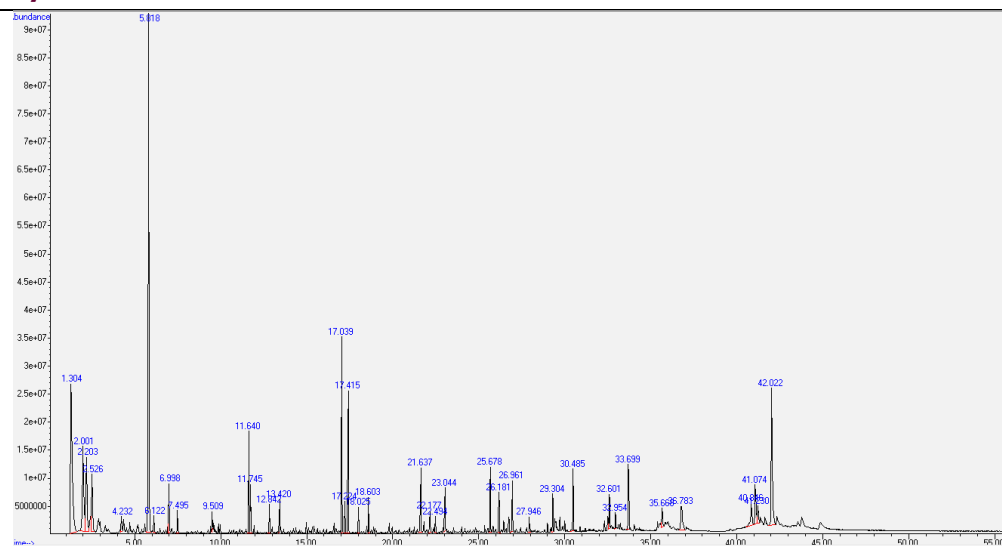
Sensibilidad: 75

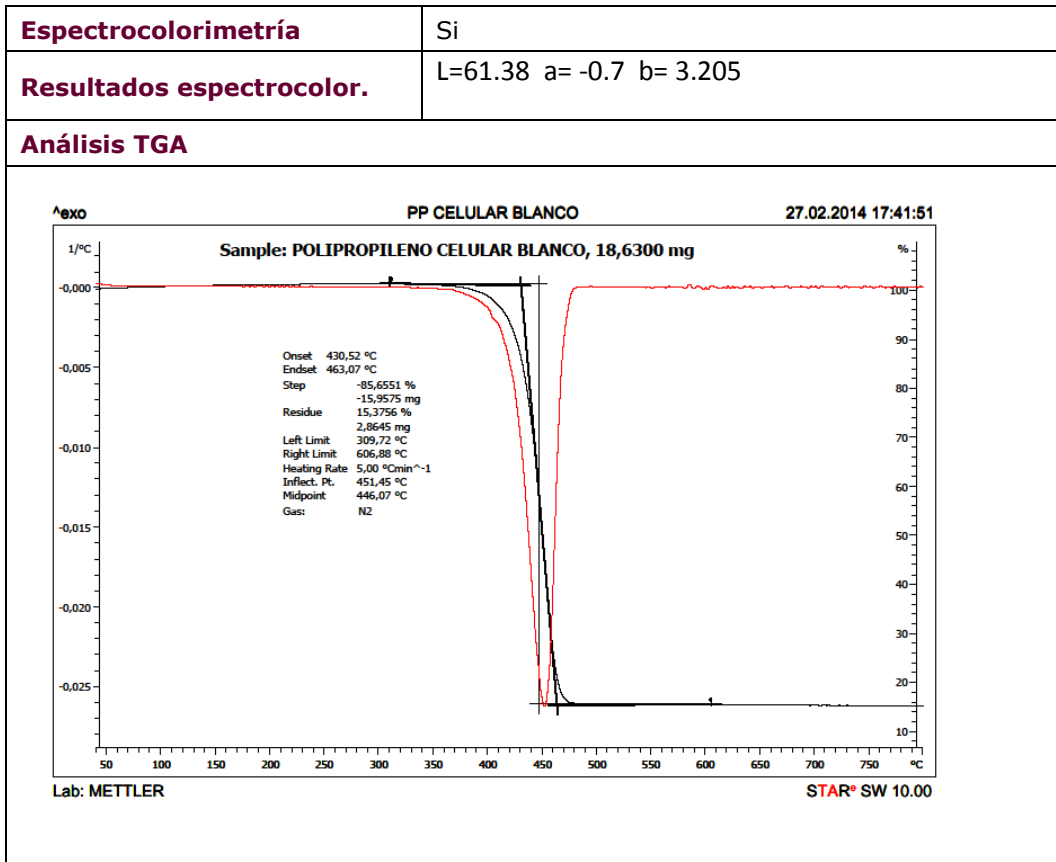
Lista de picos:

Posición:	425,13	Intensidad:	-0,0093
Posición:	451,62	Intensidad:	0,0038
Posición:	500,52	Intensidad:	-0,0245
Posición:	534,56	Intensidad:	-0,0197
Posición:	668,88	Intensidad:	-0,0150
Posición:	719,61	Intensidad:	-0,0244

Resultados FTIR-ATR

El espectro FTIR-ATR muestra que las bandas asignadas corresponden con el polipropileno.

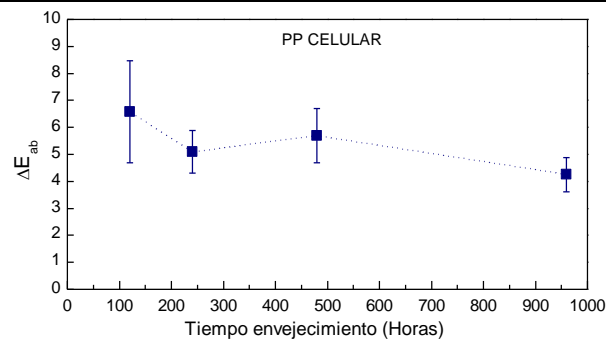
Pyr-CG-MS



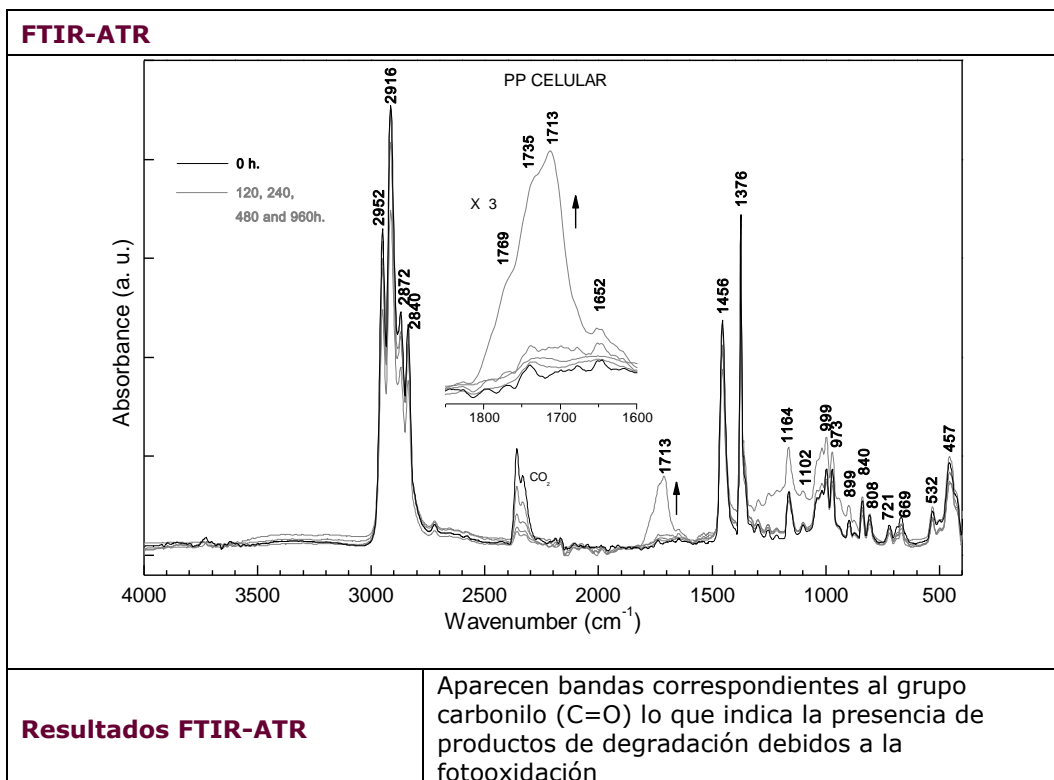
ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación arc-Xenon	Si
Condiciones arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h</p>
T/HR	Si
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T: 55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h</p>

ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO**Morfológicos****Resultados morfológicos**

Con el envejecimiento aparecen craquelados en la superficie además de aumentar la opacidad

Espectrofotocolorimetría

La representación de la variación cromática frente al tiempo de envejecimiento indica una disminución brusca en las primeras hora de envejecimiento para mantenerse aproximadamente constante hasta el final del ciclo



CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	Material que sufre fotooxidación. No aparece un amarilleamiento sino un aumento de opacidad, esto se aprecia a simple vista.

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	http://www.mwmaterialsworld.com/es/polipropileno-celular.html consulta 03/03/2015

9. PROPORE®


PROPORE®	
	
TIPO DE MATERIAL	Simple
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material 1	
Grupo	Poliiolefinas
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre polímeros	polipropileno
Acrónimos	PP
Fórmula	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$

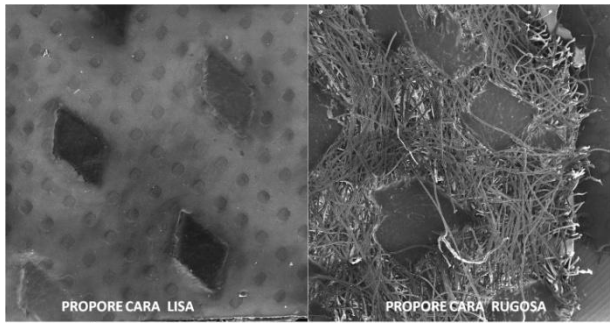
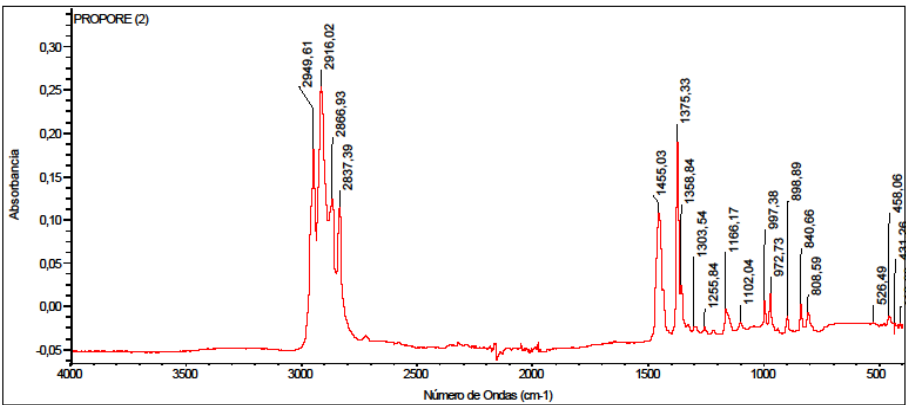
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	3M
Proveedor	SIT, Productos de Conservación
Sinónimos y términos relacionados	
Tipo de presentación	Tejido no tejido
Información sobre procesado	Membrana formada por una lámina de PP y otra de fibras de PP unidas por calor
Observaciones sobre presentación-procesado	Una forma de presentación es como propore autoadhesivo (una parte es adhesiva para forraciones).

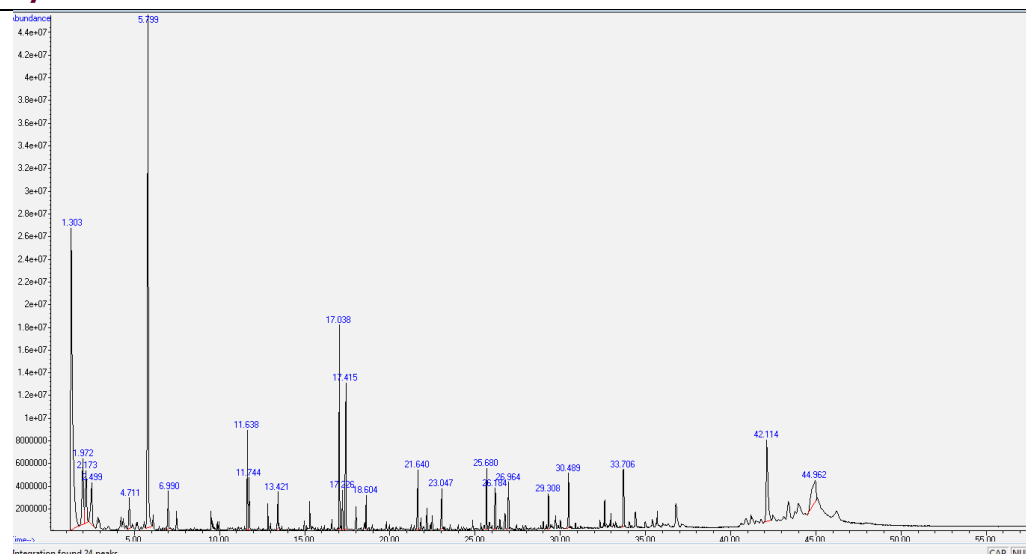
CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	
Tg min (°C)	-10 a -20
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	130 a 170
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	0.24g/cm³
Color	Blanco
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	--
pH max	
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>El material Propore®, constituido por polipropileno no tejido, es transpirable y constituye una barrera para el agua y las partículas muy pequeñas. Es resistente al desgarro y la abrasión y químicamente neutro. Presenta una gran fuerza y durabilidad.</p> <p>http://www.art-handling.com/en/our-packaging/item/39-3m-propore-protects-works-of-art</p> <p>[consulta:06/03/2015]</p>

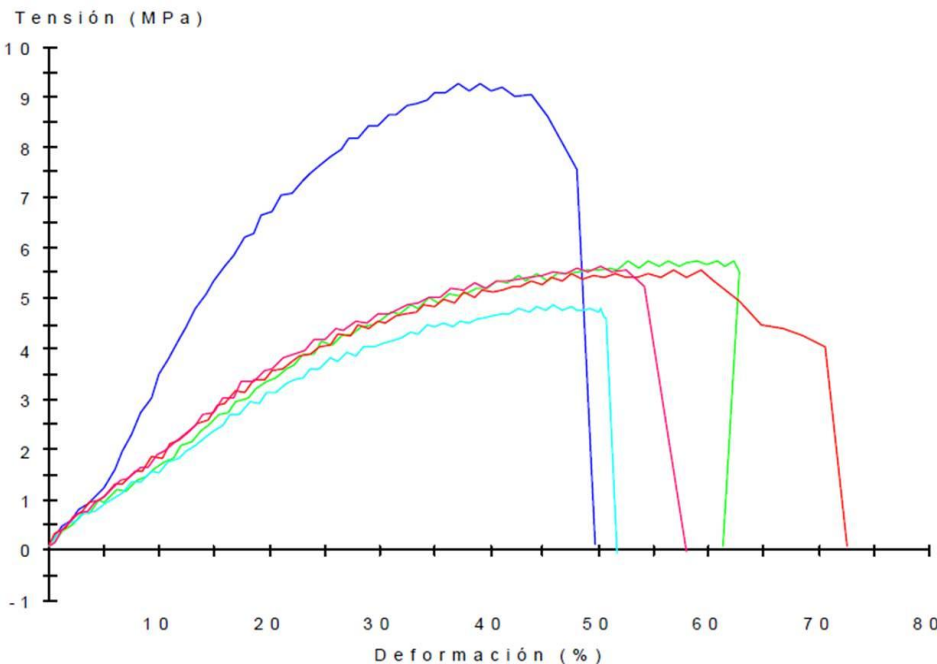
APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Material de embalaje
Observaciones Prácticas en Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Material de embalaje

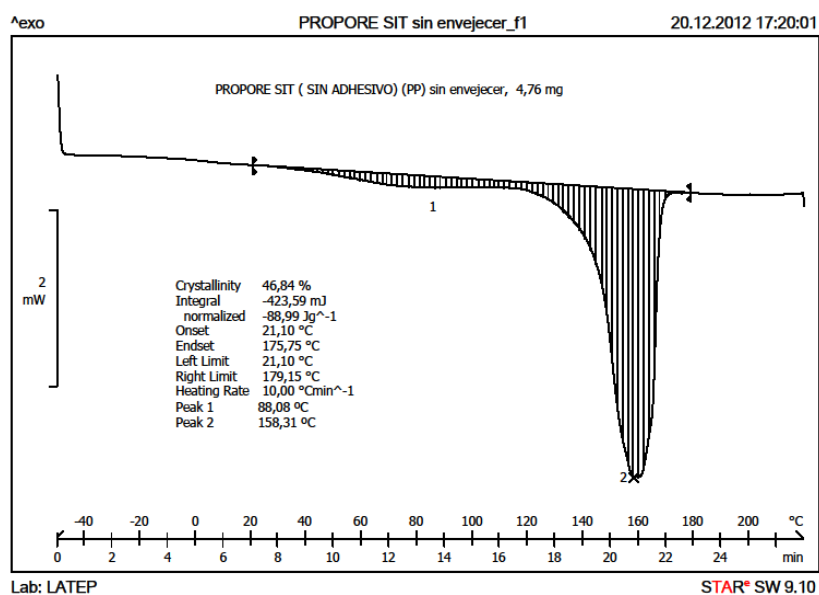
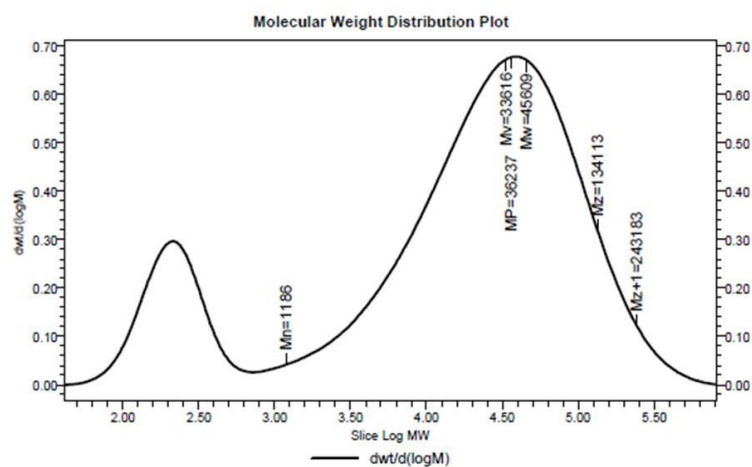
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Protectores	Usado como embalaje de transporte debido a su permeabilidad, de modo que el embalaje no daña la obra (especialmente diseñado para estar en contacto directo con superficies delicadas como una obra de arte).
Amortiguadores de condiciones ambientales: antitérmicos, antihumedad, antirradiaciones.....	Es un material resistente a la rotura y flexible
Material de barrera	Membrana impermeable y transpirable
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	Cuando se realice el corte del material las herramientas de corte deben estar limpias y afiladas y poseer un borde de corte sin rebabas y bien apoyado
Impacto ambiental, reciclaje	Material reciclable 
Aplicaciones industriales	Industria textil (prendas transpirables e impermeables)

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS													
Fecha adquisición material	Julio 2010												
Inicio ensayos envejecimiento	Julio 2010												
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO													
Morfológicos	Imagen MEB												
													
Resultados morfológico	Material con una cara lisa troquelada y una cara rugosa formada por fibras de PP en un tejido no tejido												
FTIR-ATR													
 <p> Absorbancia Número de Ondas (cm⁻¹) </p> <p> PROPORE (2) 2948,61 2916,02 2837,39 2866,93 1455,03 1375,33 1368,84 1303,54 1255,94 1186,17 1102,04 972,73 997,38 898,89 808,59 840,66 526,40 410,88 431,26 458,06 </p> <p> Jue Jul 07 14:25:10 2011 (GMT+02:00) BUSCAR PICOS: Espectro: PROPORE (2) Región: 4000,00 400,00 Umbral absoluto: -0,028 Sensibilidad: 70 Lista de picos: </p> <table> <tbody> <tr> <td>Posición: 410,88</td><td>Intensidad: -0,0217</td></tr> <tr> <td>Posición: 431,26</td><td>Intensidad: -0,0206</td></tr> <tr> <td>Posición: 458,06</td><td>Intensidad: -0,0120</td></tr> <tr> <td>Posición: 526,40</td><td>Intensidad: -0,0194</td></tr> <tr> <td>Posición: 808,59</td><td>Intensidad: -0,0073</td></tr> <tr> <td>Posición: 840,66</td><td>Intensidad: 0,00087</td></tr> </tbody> </table>		Posición: 410,88	Intensidad: -0,0217	Posición: 431,26	Intensidad: -0,0206	Posición: 458,06	Intensidad: -0,0120	Posición: 526,40	Intensidad: -0,0194	Posición: 808,59	Intensidad: -0,0073	Posición: 840,66	Intensidad: 0,00087
Posición: 410,88	Intensidad: -0,0217												
Posición: 431,26	Intensidad: -0,0206												
Posición: 458,06	Intensidad: -0,0120												
Posición: 526,40	Intensidad: -0,0194												
Posición: 808,59	Intensidad: -0,0073												
Posición: 840,66	Intensidad: 0,00087												
Resultados FTIR-ATR	Las bandas del espectro FTIR-ATR corresponden con PP												

Py-GC-MS**Resultados Py-GC-MS**

TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	COMPUESTO	MW	M/Z
2	propeno	42	41, 38
2.2	pentano	72	43, 39, 72
2.5	2, metil, 1 penteno	84	56, 41, 69, 84
5.79	2,4 dimetil 1, heptano	126	70, 43, 55, 83, 126
11.63	4 metil, 2 undeceno	168	69, 43, 57, 83, 111, 125
11.74	2 metil, 3 hepteno		69, 55, 83, 112
12.84	2, 3 dimetil 3 hepteno	102	69, 83, 43, 57, 125
17.04	2 isopropil, hexeno		69, 43, 83, 55, 111, 125
17.22	2 metil, 2 penteno		69, 43, 85, 55, 111, 125, 154
17.4	4 metilenheptano		69, 55, 43, 85, 111, 154

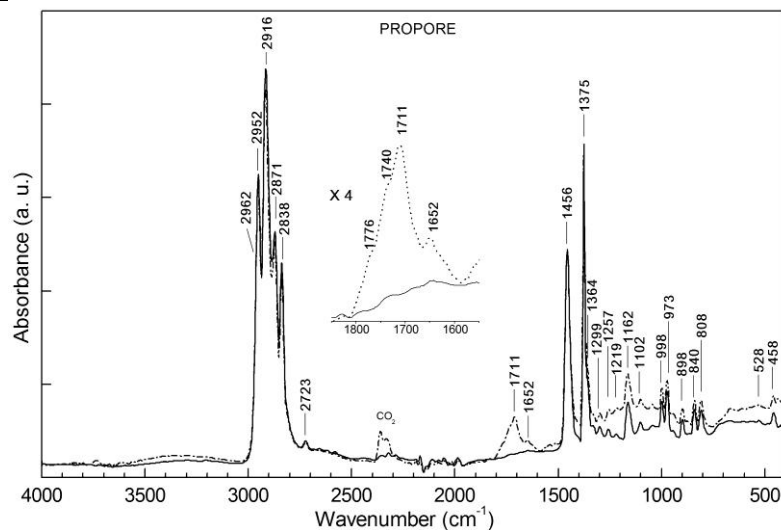
Espectrocolorimetría	Si
Resultados espectrocolor.	L=87.23 a=-0.76 b=2.55
Ensayos tracción	
 <p>Tensión (MPa)</p> <p>Deformación (%)</p>	
Resultados ensayos tracción	$\sigma = 5,39 \pm 1,35$ $\delta = 57,22 \pm 9,30$

Análisis DSC**Análisis GPC**

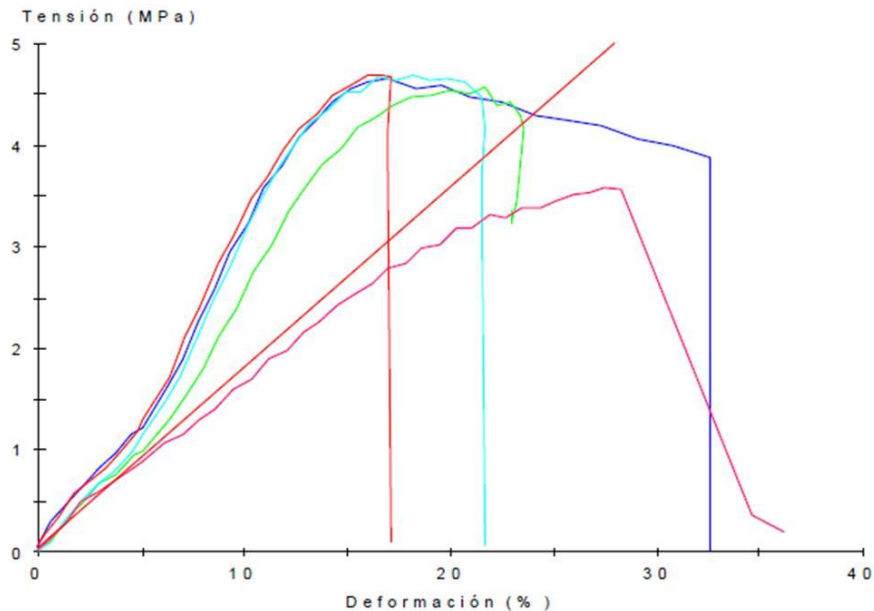
GPCV Results

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mv	K	alpha	Mn visc	Intrinsic Viscosity	Polydispersity	Mz+1 (Daltons)
1	PROPORE SIT	1186	45609	36237	134113	33616	0.000577	0.61	1508	0.387	38.45	243183

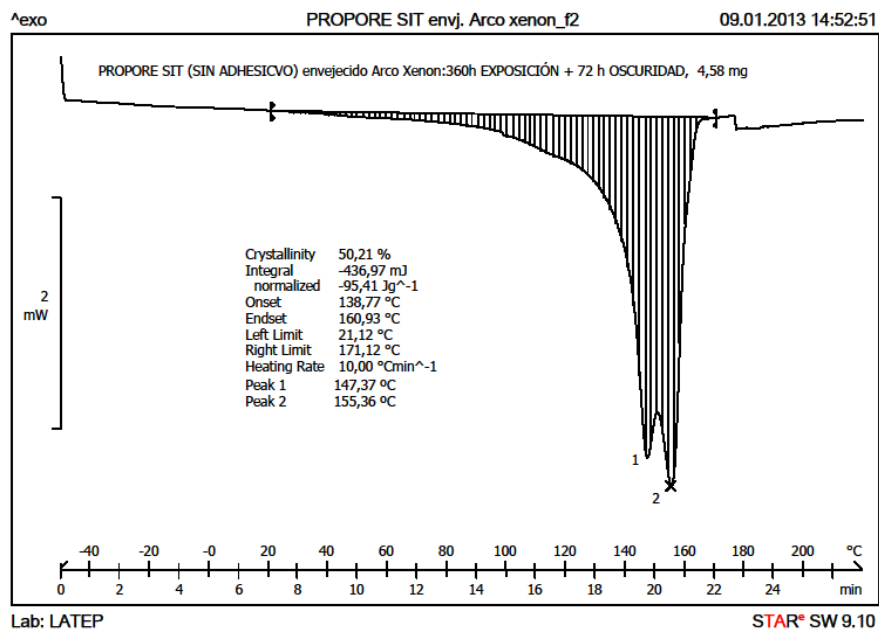
ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación arc-Xenon	Si
Condiciones arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h</p>
T/HR	Si
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h</p>

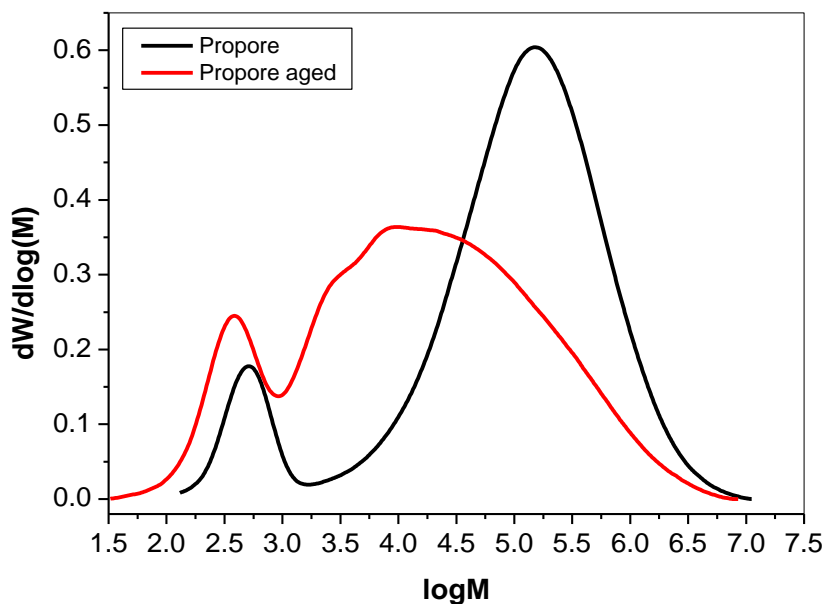
ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO**FTIR-ATR****Resultados FTIR-ATR**

En los espectros FTIR-ATR del material envejecido aparecen bandas correspondientes a compuestos de degradación por oxidación e hidrólisis.

Ensayos tracción**Resultados ensayos tracción**

$\sigma = 4,32 \pm 0,33$ MPa
 $\delta = 23,62 \pm 6,5\%$

Análisis DSC

Análisis GPC**Resultados análisis GPC**

	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn
Propore	4.4	308.5	69.7
Propore envejecido	1.6	129.6	82.7


CONCLUSIONES**Valoración final de uso y estabilidad**

Material que sufre fotooxidación e hidrólisis

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES**Información en la Web**

http://www.art-handling.com/images/dokumente/propore_en.pdf
consulta 03/03/2015

10. ESPUMA SIT

ESPUMA SIT	
	
TIPO DE MATERIAL	Mezcla de polímeros: polietileno espuma EVA y azodicarbamida.
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material 1	
Grupo	Poliiolefinas
Nombre polímeros	Polietileno
Acrónimos	PE
Fórmula	$\left[\text{—CH}_2 \text{—CH}_2 \text{—} \right]_n$
Material 2	
Grupo	Vinílicos
Tipo de polímero	Copolimero
Nombre polímeros	Etil vinil acetato
Acrónimos	EVA
Fórmula	$ \begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{—C—} & \text{—C—} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n \quad \left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{H} & \text{O} \\ & \\ \text{—C—} & \text{—C—} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_m \end{array} $
Proporciones	Mezcla de polímeros
Otros componentes	Azodicarbamida (agente espumante)


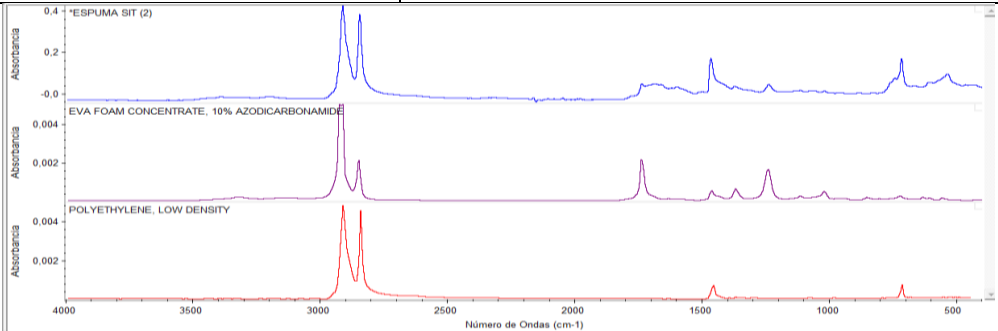
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	-
Proveedor	SIT
Sinónimos y términos relacionados	
Tipo de presentación	Planchas de espuma adheridas para adquirir el grosor deseado.
Información sobre procesado	Como agente espumante de la espuma EVA se ha utilizado la azodicarbonamida, o ADA. $C_2H_4O_2N_4$
Observaciones sobre presentación-procesado	

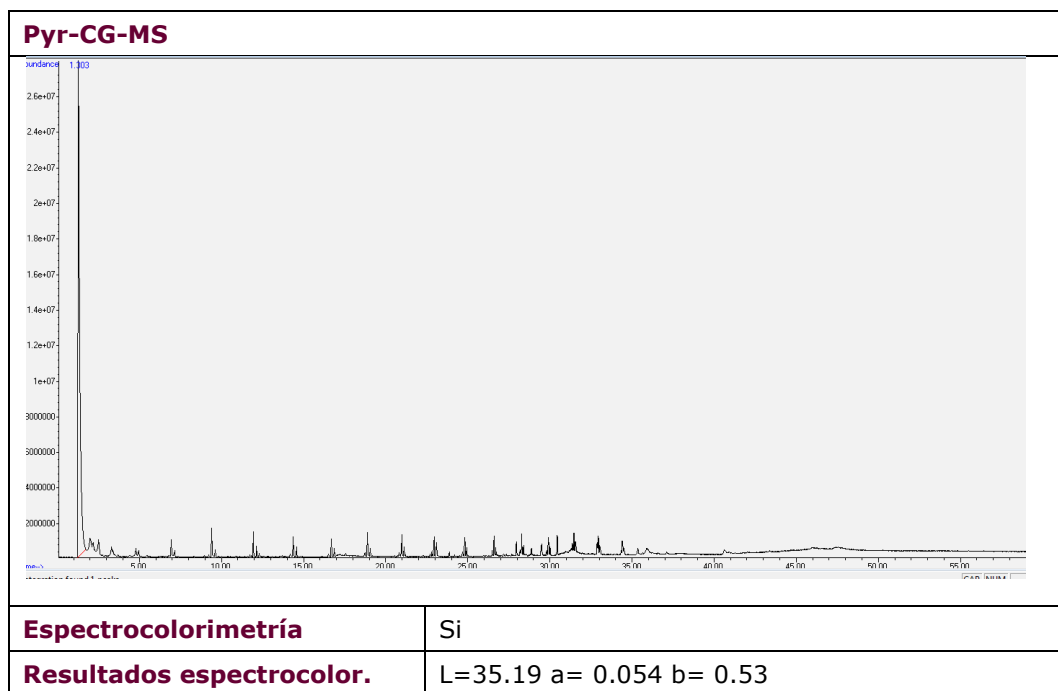
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	
Tg min (°C)	-20 a -125
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	105 a 135
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Color	Negro
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	--
pH max	
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	http://www.sitspain.com/index.php?option=com_content&view=article&id=67&Itemid=73&lang=es Consultado 05/03/2015

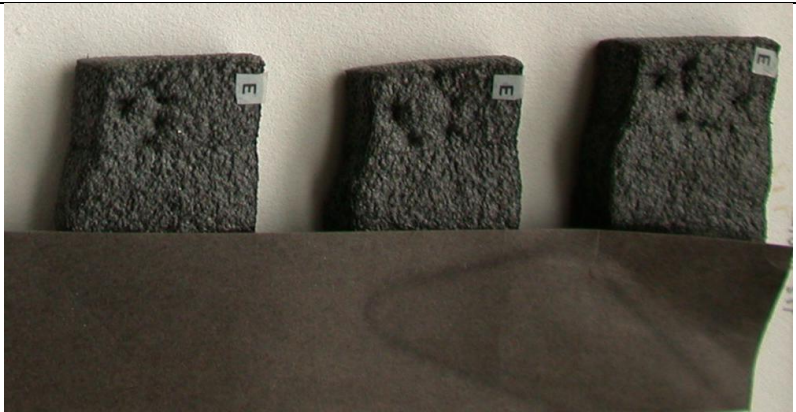
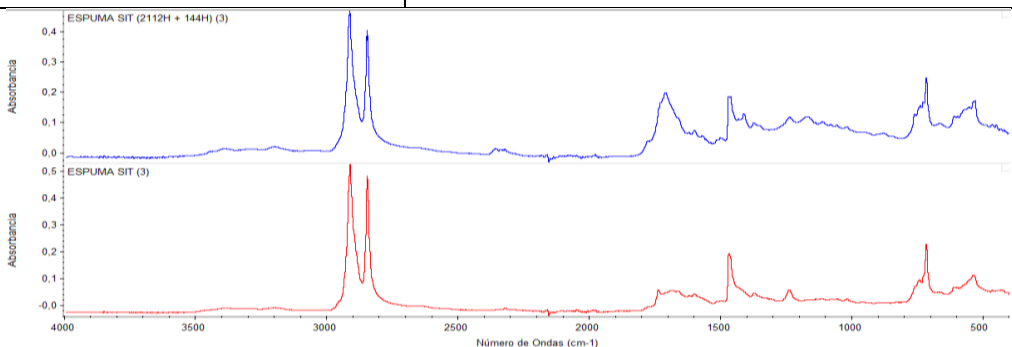
APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	soporte
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	soporte
Pintura y Policromía	soporte
Escultura	soporte

CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Protectores	Uso como protector de piezas en transporte y embalaje.
Observaciones prácticas sobre protectores	Troquelados con el volumen de la pieza. La espuma SIT tiene la ventaja de adaptarse en espesor (planchas adheridas según el espesor deseado)
Amortiguadores	Uso como amortiguamiento para inmovilizar la pieza durante el transporte
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	-
Aplicaciones industriales	Material específicamente diseñado para conservación de BC


ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Julio 2009
Inicio ensayos envejecimiento	Noviembre 2009
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
	
Resultados morfológico	Varias láminas de espuma de espesor de 1cm adheridas Espuma de célula cerrada (D=0.05cm) de color negro.
FTIR-ATR	
	
Resultados FTIR-ATR	Espuma mezcla de polímeros polietileno-EVA con azodicarbamida como agente espumante



ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación arc-Xenon	Si
Condiciones arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T_{max}=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h</p>
T/HR	Si
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h</p>

ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
	
Resultados morfológicos	El aspecto del material después del envejecimiento bajo la radiación arcoxonon es de disminución de volumen y aumento de rigidez
FTIR-ATR	
	
CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	Espuma que se adapta al espesor deseado. Polioléfina sensible a la fotooxidación
FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	http://www.sitspain.com/index.php?option=com_content&view=article&id=67&Itemid=73&lang=es Consulta 05/03/15

11. MELINEX®

MELINEX®	
	
TIPO DE MATERIAL	Simple
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material 1	
Grupo	Poliésteres
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre polímeros	Etilenterftalato
Acrónimos	PET
Fórmula	$\left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n$

ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Dupont Teijin Films
Proveedor	Productos de Conservación, Stem Museos
Sinónimos y términos relacionados	Melinex, Milar, lámina de PET
Tipo de presentación	Lámina flexible
Información sobre procesado	
Observaciones sobre presentación-procesado	En el mercado hay diferentes variedades que abarcan distintos espesores y procesados (algunos llevan recubrimientos). El material analizado es un Melinex sin recubrimiento (Melinex® 340) de 75μ de espesor

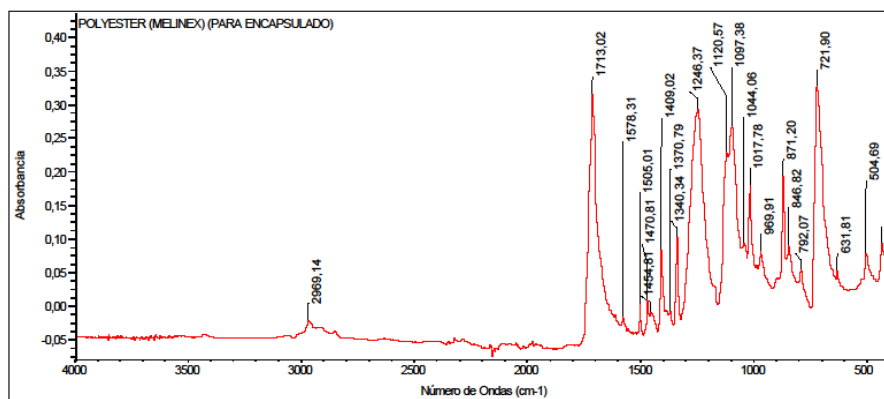
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	
Tg min (°C)	70-80
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	250-260
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	138-1.39g/cm³
Índice de refracción [n]	1.57
Color	Transparente
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	-
pH max	
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>Película de poliéster que puede ser tratada por ambas caras para obtener múltiples calidades y utilidades. Gran cantidad de variedades de Melinex®.</p> <p>http://www.professionalplastics.com/MelinexPETFilmDupont</p> <p>http://www.productosdeconservacion.com/nueva/es/papel/967-mylar-melinex-siliconado.html</p> <p>http://www.dupontteijinfilms.com/FilmEnterprise/FilmTypeSelector.asp?Version=US</p> <p>consulta:05/03/2015]</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Material de apoyo para el lavado y el revestimiento de grandes obras y papel, tales como mapas o planos.
Observaciones Prácticas en Patrimonio Documental	Se puede soldar mediante calor o soldadores por ultrasonidos.
Pintura y Policromía	Sentados de color, lamina intermedia para planchados, con espátula técnica, retardador de evaporación en procesos de limpieza
Observaciones Prácticas en Pintura y Policromía	Se puede cortar con tijeras
Escultura	Sentados de color, retardador de evaporación en procesos de limpieza

CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Material de barrera	Film barrera
Observaciones prácticas sobre materiales de barrera	Retardador de evaporación en procesos de limpieza
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	Almacenar debidamente protegido para evitar que atrape polvo
Aplicaciones industriales	Industria Gráfica, alimentaria (film barrera), embalaje.

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Mayo 2009
Inicio ensayos envejecimiento	Febrero de 2014
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
	
Resultados morfológico	Lámina transparente

FTIR-ATR

Jue Jul 07 15:09:19 2011 (GMT+02:00)

BUSCAR PICOS:

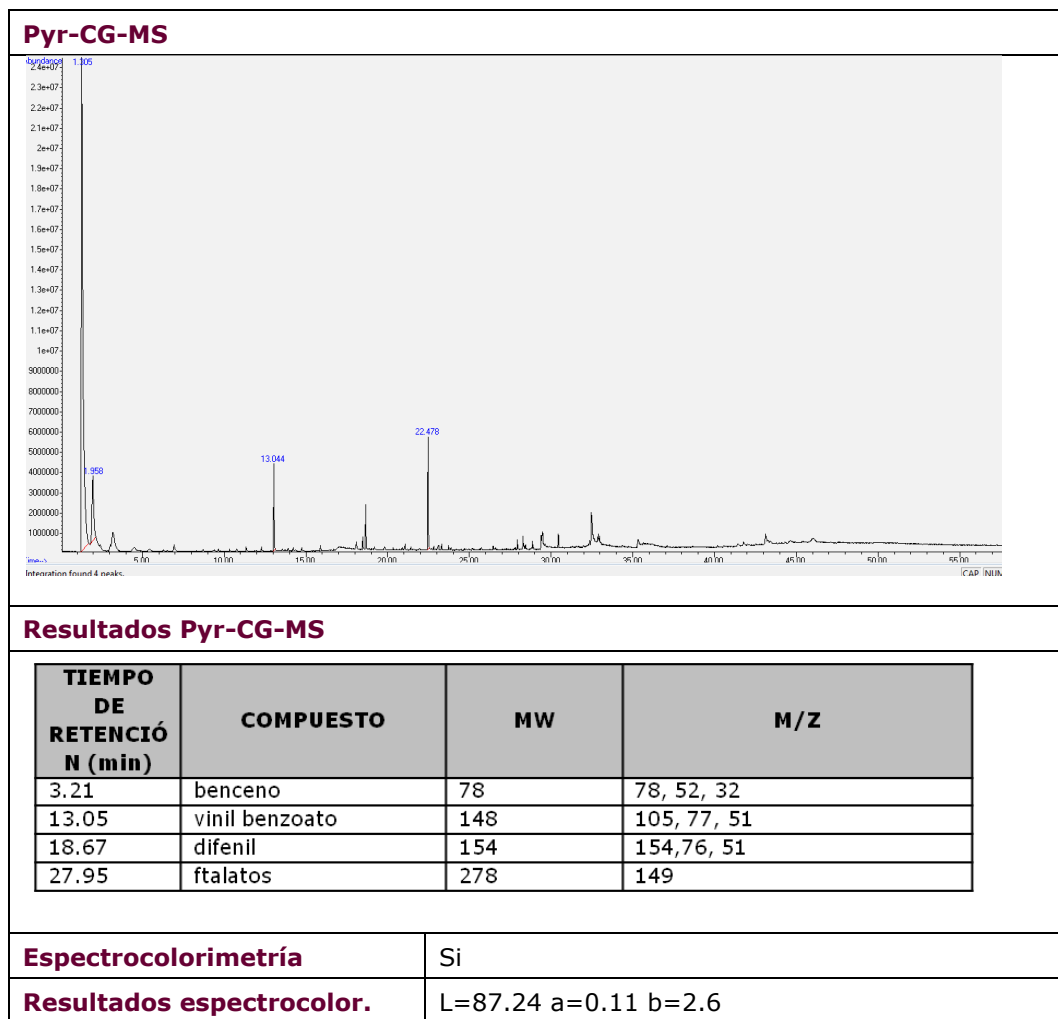
Espectro: POLYESTER (MELINEX) (PARA ENCAPSULADO)
 Región: 4000,00 400,00
 Umbral absoluto: -0,036
 Sensibilidad: 75

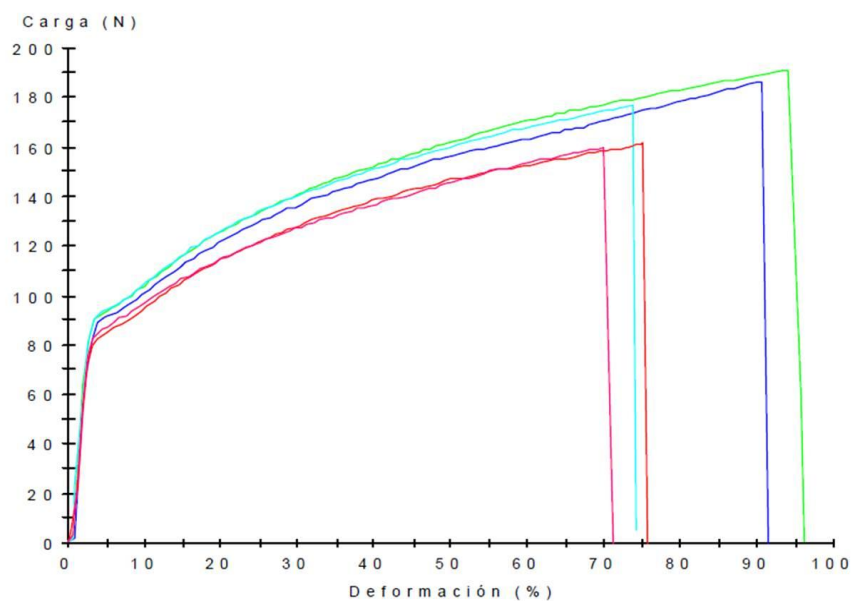
Lista de picos:

Posición	Intensidad
434,58	0,0922
504,69	0,0779
631,81	0,0521
721,90	0,327
792,07	0,0532
846,82	0,0680

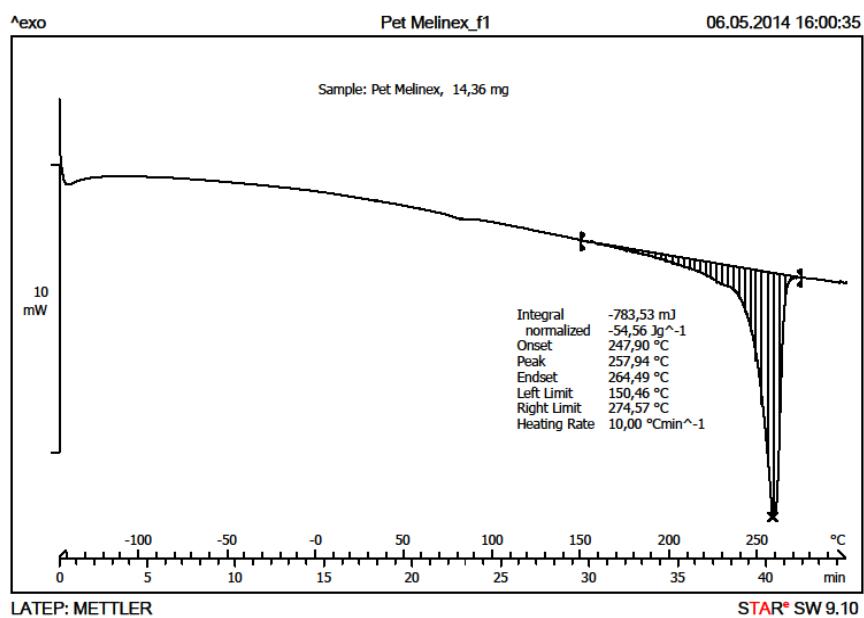
Resultados FTIR-ATR

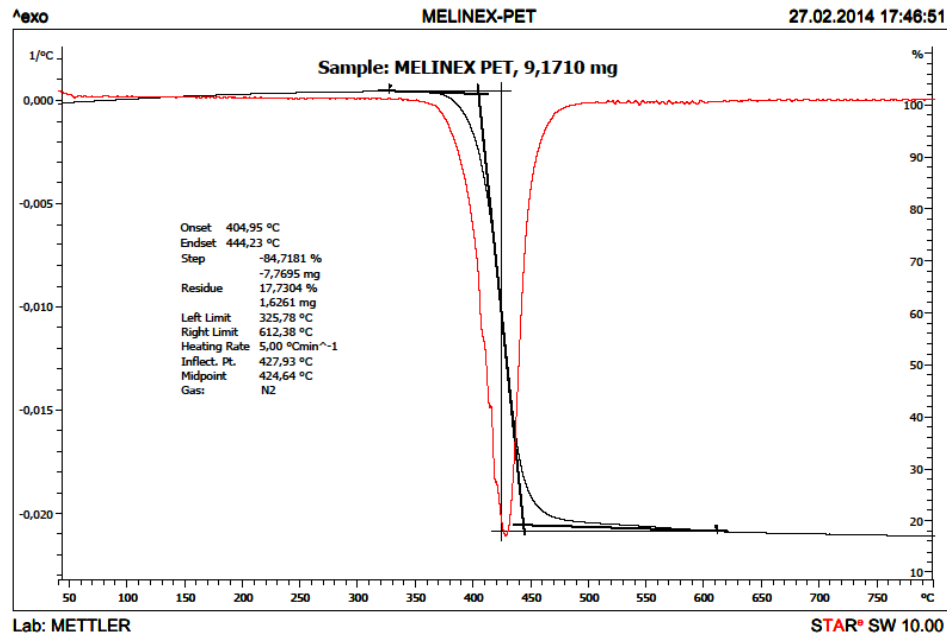
El espectro FTIR-ATR corresponde con PET



Ensayos tracción**Resultados ensayos tracción**

$\sigma_{rotura} = 224,09 \pm 12,7 \text{ MPa}$
 $\delta_{rotura} = 73,03 \pm 2,62\%$

Análisis DSC

Análisis TGA**ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO****Radiación
arc-Xenon**

Si

**Condiciones
arc-Xenon****Equipo:**

Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.

Normativa:

Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").

Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$.Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45°C.

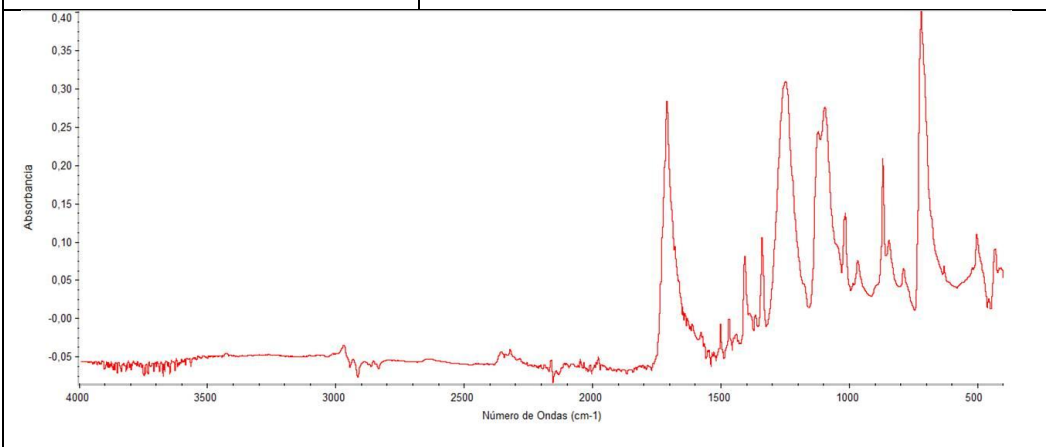
Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.

Protocolo de envejecimiento:

Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos.

Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h


T/HR	Si
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h</p>

ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
Resultados morfológicos	
FTIR-ATR	
	

CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	Material estable.

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	<p>Las fichas técnicas de cada una de las variedades de Melinex se pueden encontrar en: http://www.professionalplastics.com/MelinexPETFilmDupont</p> <p>Consulta : 05/03/2015</p>

12. POLYFELT®


POLYFELT®	
	
TIPO DE MATERIAL	Simple
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material 1	
Grupo	Poliesteres
Tipo de polímero	Homopolimero
Nombre polímeros	Polietilenterftalato
Acrónimos	PET
Fórmula	$\left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n$

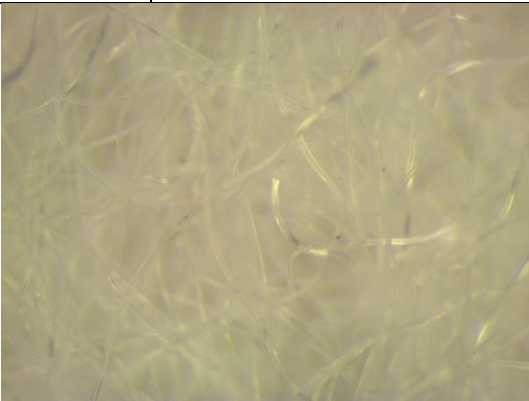
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	-
Proveedor	Productos de Restauración.
Sinónimos y términos relacionados	Polifiltro. Ten Cate®, el fabricante de Polyfelt® cambió la composición de Polyfelt®, de fibras de PET a fibras de PP. Actualmente no existe en el mercado ningún producto Polyfelt® cuya composición sea de PET. El material que se vende como polifiltro (PET, 100% poliéster) sigue manteniendo el nombre de Polyfelt® entre los usuarios.
Tipo de presentación	Tejido no tejido
Observaciones sobre presentación-procesado	Se proporciona en bobinas. Distintos anchos y espesores

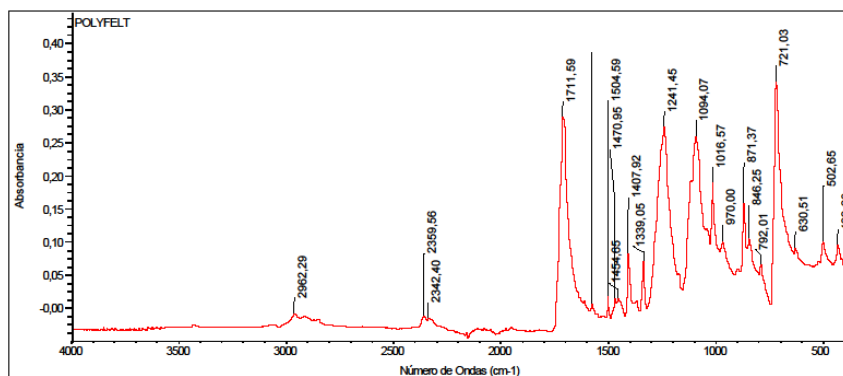
CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
<u>Material 1</u>	
Tg min (°C)	80
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	260
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	1.3-1.45g/cm³
Índice de refracción [n]	1.57
Color	Blanco
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	-
pH max	
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>Stem: Se trata de una nueva versión mejorada de nuestro forro de polifieltro blanco, más suave y ligero. Sigue siendo ideal para forrar cajones, cajas y embalajes, o para cualquier otra aplicación en la que deban protegerse y almohadillarse materiales frágiles. Está punzonado con aguja y es químicamente inerte. Disponible en dos grosores y en rollos y hojas. También ofrecemos una línea de cajas forradas interiormente con Polyfelt.</p> <p>http://www.stem-museos.com/es/productos/embalaje-y-almacenaje/forro-de-polyfelt-blanco consulta: 05/03/2015</p> <p>Productos de Conservación: Excelente material para forrar cajones, cajas y embalajes donde se necesita una protección mullida para objetos frágiles. También se utiliza como capa de absorción en procesos de prensado. Este fieltro de 100% poliéster es químicamente inerte y se suministra en distintos espesores</p> <p>http://www.productosdeconservacion.com/nueva/es/embalajes/922-polyfelt-polifieltro.html consulta: 05/03/2015</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Utilización como almohadillado durante procesos de intervención
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Utilización como almohadillado durante procesos de intervención
Pintura y Policromía	Utilización como almohadillado durante procesos de intervención
Escultura	Utilización como almohadillado durante procesos de intervención

CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Protectores	Protección mullida para objetos frágiles. Utilización como forro de contenedores, cajas y embalajes. Almohadillado de los soportes, en general.
Observaciones prácticas sobre protectores	Se adapta a cualquier superficie.
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	Almacenar cubierto para evitar que adhiera polvo.
Impacto ambiental, reciclaje	Reciclable 
Aplicaciones industriales	En construcción

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Mayo 2009
Inicio ensayos envejecimiento	Enero 2014
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Imagen microscopio estereoscópico 0.8X
	
Resultados morfológico	En la imagen de SE ME observan las fibras del tejido no tejido

FTIR-ATR

Jue Jul 07 15:00:26 2011 (GMT+02:00)

BUSCAR PICOS:

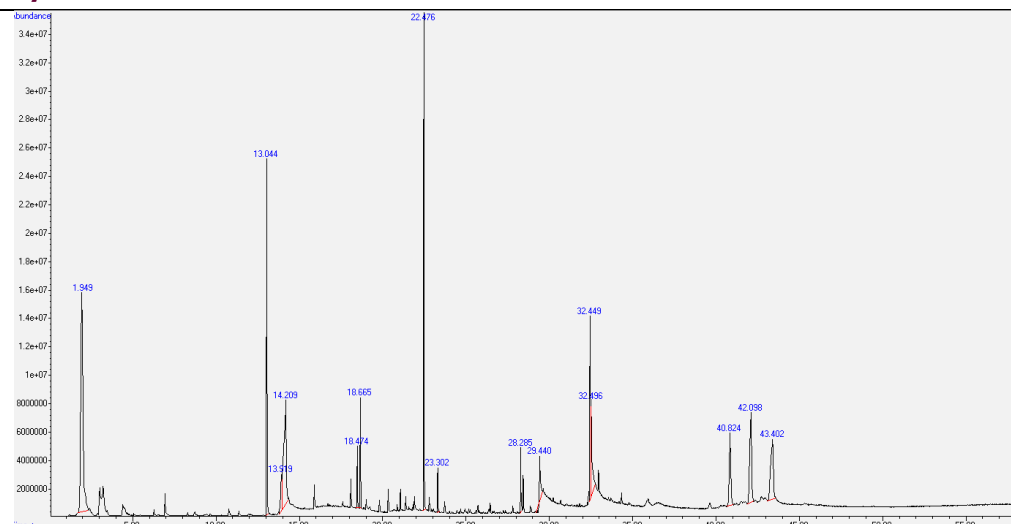
Espectro: POLYFELT
Región: 4000,00 400,00
Umbral absoluto: -0,023
Sensibilidad: 75

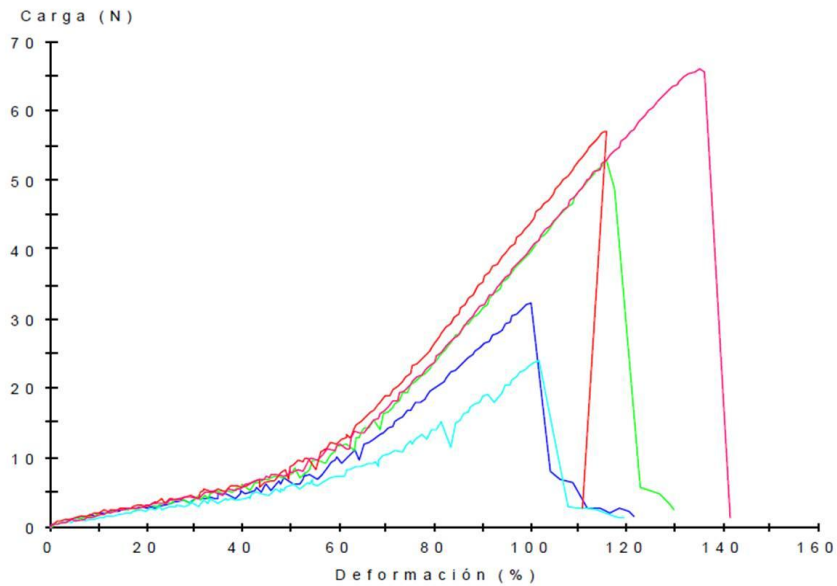
Lista de picos:

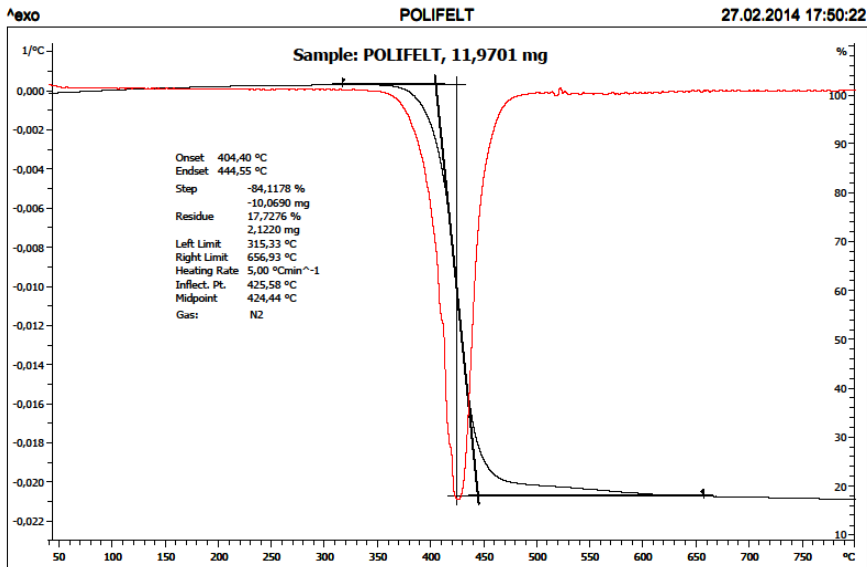
Posición	Intensidad
432,28	0,0933
502,65	0,0981
630,51	0,0901
721,03	0,341
792,01	0,0656
846,25	0,103

Resultados FTIR-ATR

El espectro FTIR-ATR indica que la composición del material es PET

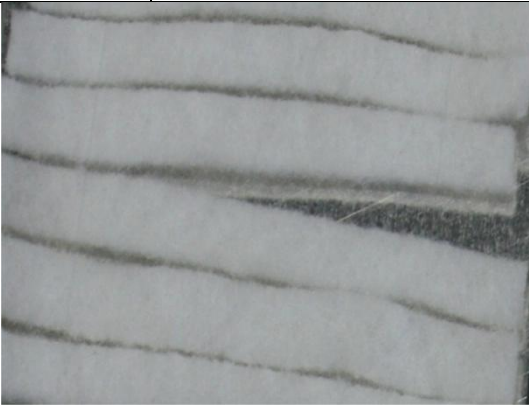
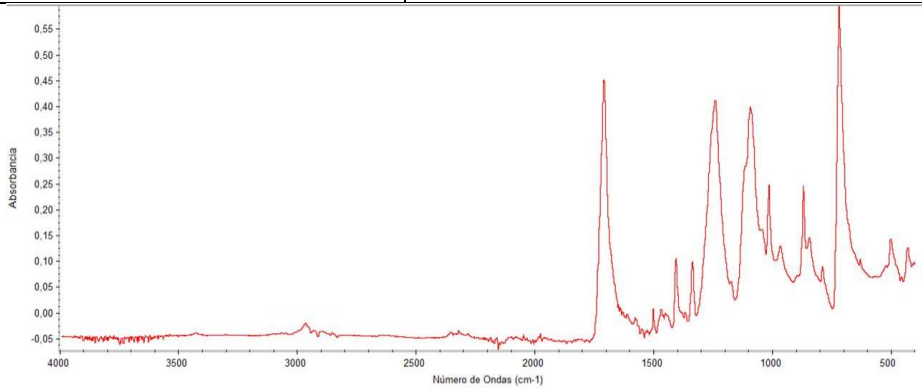
Pyr-CG-MS

Espectrocolorimetría	Si
Resultados espectrocolor.	L=87.25 a=2.82 b=-9.86
Ensayos tracción	
 <p>The graph displays five tensile test curves. The y-axis represents Load (N) from 0 to 7.0, and the x-axis represents Deformation (%) from 0 to 16.0. The curves are colored red, green, blue, cyan, and magenta. The red curve reaches the highest load of approximately 6.5 N at 140% deformation. The green curve reaches about 5.5 N at 120% deformation. The blue curve reaches about 3.5 N at 100% deformation. The cyan curve reaches about 2.5 N at 100% deformation. The magenta curve reaches about 1.5 N at 100% deformation.</p>	
Resultados ensayos tracción	$\sigma_{rotura}=2,63 \pm 0,95 \text{ MPa}$ $\delta_{rotura}=108,126 \pm 8,42\%$

Análisis TGA	
 <p>The TGA and DSC curves for POLIFELT (Sample: POLIFELT, 11,9701 mg) show a significant weight loss and endothermic peak between 400°C and 450°C. The TGA curve (red) shows a weight loss of approximately 10.0690 mg. The DSC curve (black) shows a sharp endothermic peak at 425.58°C. The graph includes the following data points:</p> <ul style="list-style-type: none"> Onset: 404,40 °C Endset: 444,55 °C Step: -84,1178 % Residue: 17,7276 % Left Limit: 315,33 °C Right Limit: 656,93 °C Heating Rate: 5,00 °Cmin⁻¹ Infect. Pt: 425,58 °C Midpoint: 424,44 °C Gas: N2 <p>Lab: METTLER STAR® SW 10.00</p>	

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación arc-Xenon	Si
Condiciones arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T_{max}=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h</p>
T/HR	Si

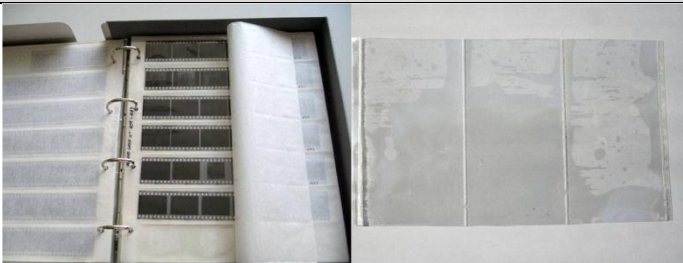
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h</p>
-------------------------	---

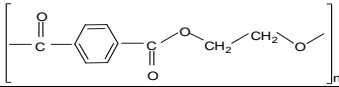
ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
	
Resultados morfológicos	No cambia de aspecto
FTIR-ATR	
	

CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	La composición química del material envejecido y sin envejecer no varía

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	http://www.stemmuseos.com http://productosdeconservacion.com Consulta 05/03/2015

13.FUNDA PARA FOTOGRAFIA JCR

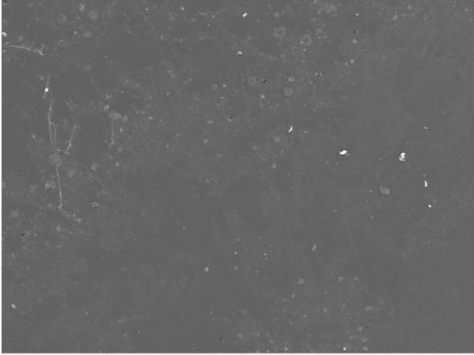
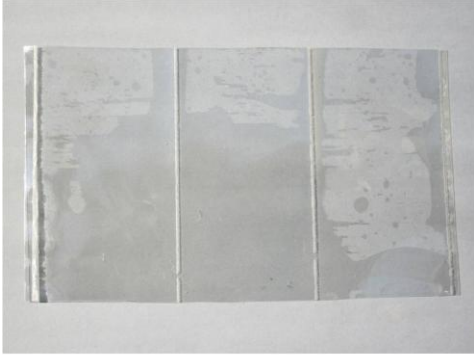
FUNDA JCR	
	
TIPO DE MATERIAL	Simple. Funda de PET para fotografía.

COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material 1	
Grupo	Poliésteres
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre polímeros 1 – 2-3	Etilenterftalato
Acrónimos 1-2-3	PET
Fórmula	

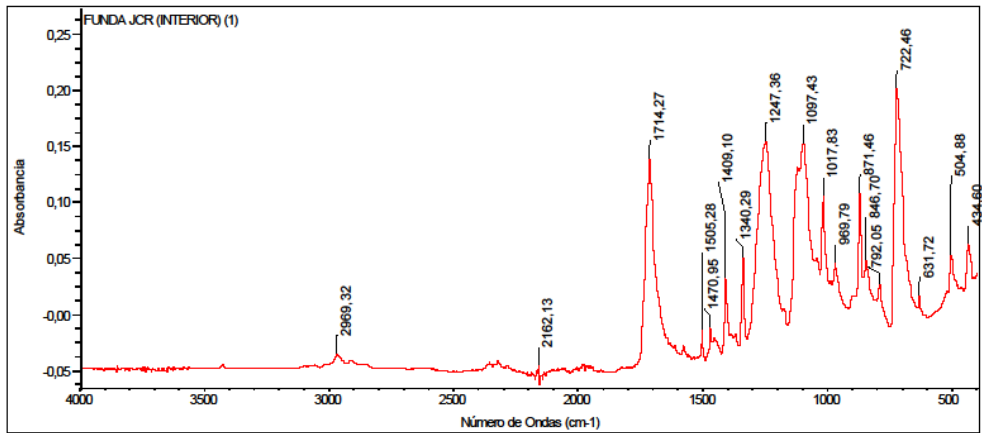
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	JCR (Jordi Cumellas)
Proveedor	JCR (Jordi Cumellas)
Sinónimos y términos relacionados	Polyéster Film (Mylar D)
Tipo de presentación	Film
Información sobre procesado	Dos láminas plásticas flexibles termoselladas formando fundas y hojas plásticas
Observaciones sobre presentación-procesado	Presentación en cajas. Existen en diferentes tamaños y espesor (50 o 75µm). Se pueden suministrar fundas y hojas a medida.

CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	
Tg min (°C)	75
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	260
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	Material amorfo: 1.370g/cm ³ Material cristalino: 1.455g/cm ³
Índice de refracción [n]	1.57
Color	Transparente
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	-
pH max	
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	
CARACTERISTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>Poliéster de conservación químicamente inerte que protege los soportes fotográficos de los gases nocivos. Material de una transparencia ideal para visualizar las imágenes almacenadas.</p> <p>Este poliéster de conservación es ideal para la protección de positivos, negativos, diapositivas, billetes, sellos, colecciones fotográficas, mapas, carteles y pergaminos. Poliéster de conservación tipo Mylar D certificado con el Photografic Actity Test (PAT).</p> <p>Materiales de calidad para la conservación de archivos y bibliotecas.Ha pasado el "Photographic Activity Test" (PAT) ANSI IT.9.16</p> <p>http://www.jcr1.com/</p> <p>consultado 06/03/2015</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Sistema de archivo de fotografías, principalmente copias sobre papel. También válido para guardar negativos o transparencias con soportes plásticos estables. Válido para fotografías e imágenes digitales.
Observaciones Prácticas en Patrimonio Documental	La transparencia permite ver la imagen y su soporte sin tenerlo que extraer del sobre. Van protegidos por papel que admite la escritura con grafito.
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Protectores	Funda protectora de negativos, fotografías...
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación – seguridad	Almacenar debidamente empaquetado para preservar del polvo y suciedad. Recomendable su manejo con guantes para evitar depósitos de suciedad sobre las fundas.
Impacto ambiental, reciclaje	 PET
Aplicaciones industriales	Material específico para uso en Conservación.

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Julio 2009
Inicio ensayos envejecimiento	Enero 2010
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Fotografías e Imágenes microscópicas: Microscopía electrónica de barrido (MEB), Microscopía óptica (MO) y Microscopía estereoscópica (ME)
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>JCR Material Sin envejecer: Imagen (MEB)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>JCR Material Sin envejecer: Fotografía</p> </div> </div>	
Resultados morfológico	Film transparente, en la fotografía se aprecia la atracción electrostática debida a la presencia de grupos polares en la estructura del material (PET)

FTIR-ATR



Jue Jul 07 14:07:53 2011 (GMT+02:00)

BUSCAR PICOS:

Espectro: FUNDA JCR (INTERIOR) (1)

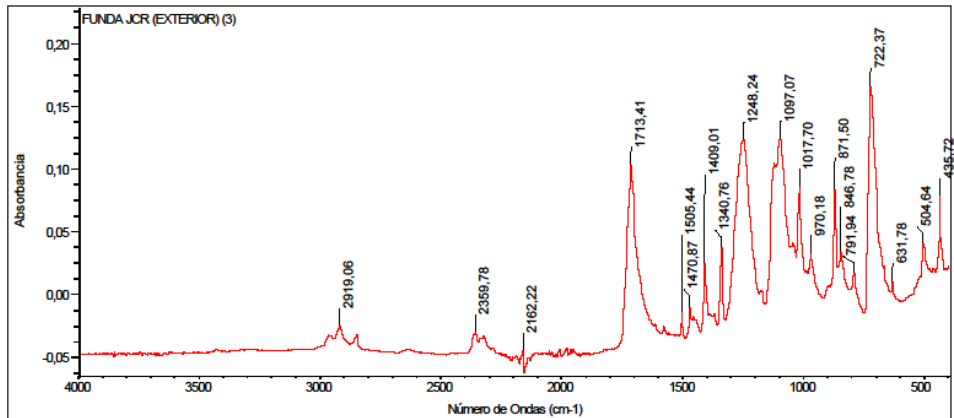
Región: 4000,00 400,00

Umbral absoluto: -0,049

Sensibilidad: 50

Lista de picos:

Posición:	434,60	Intensidad:	0,0619
Posición:	504,88	Intensidad:	0,0515
Posición:	631,72	Intensidad:	0,0162
Posición:	722,46	Intensidad:	0,201
Posición:	792,05	Intensidad:	0,0259
Posición:	846,70	Intensidad:	0,0476



Jue Jul 07 14:06:44 2011 (GMT+02:00)

BUSCAR PICOS:

Espectro: FUNDA JCR (EXTERIOR) (3)

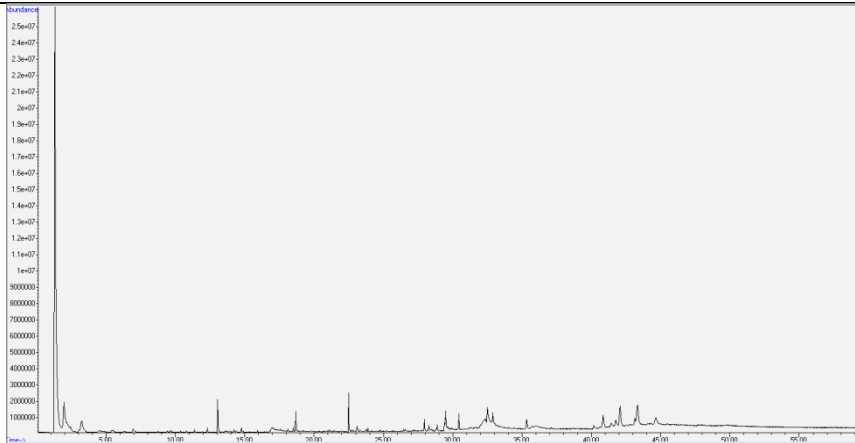
Región: 4000,00 400,00

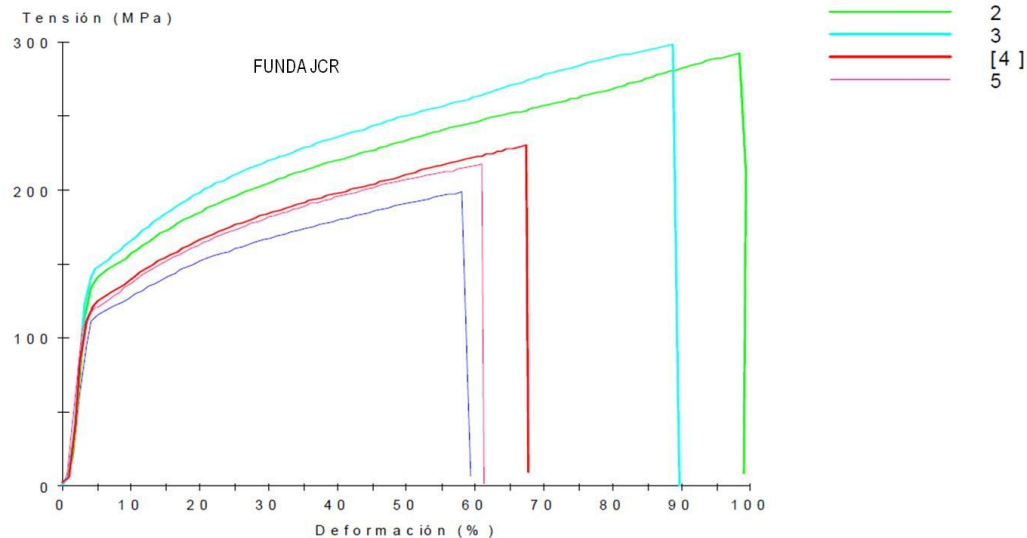
Umbral absoluto: -0,055

Sensibilidad: 50

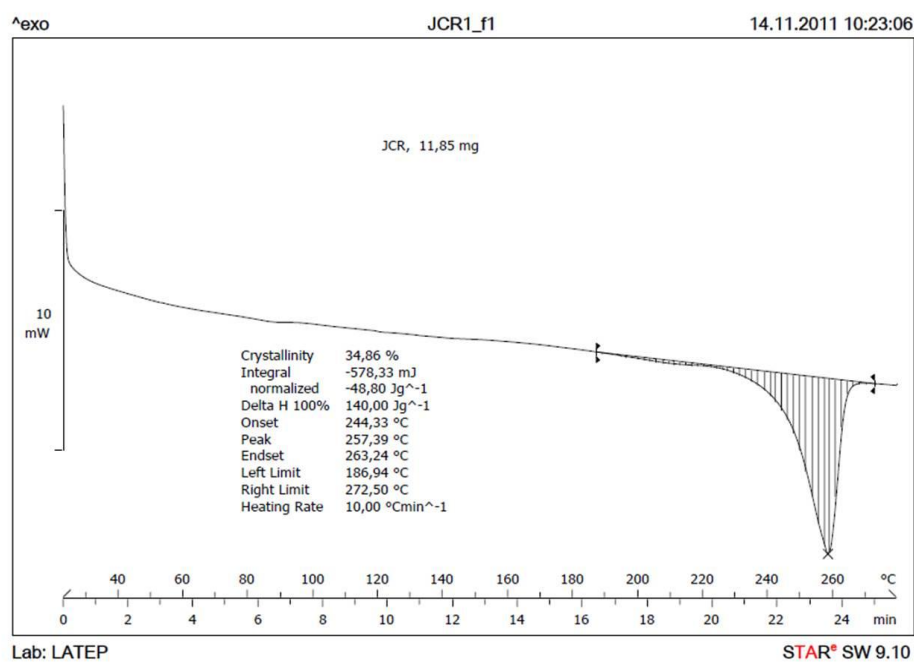
Lista de picos:

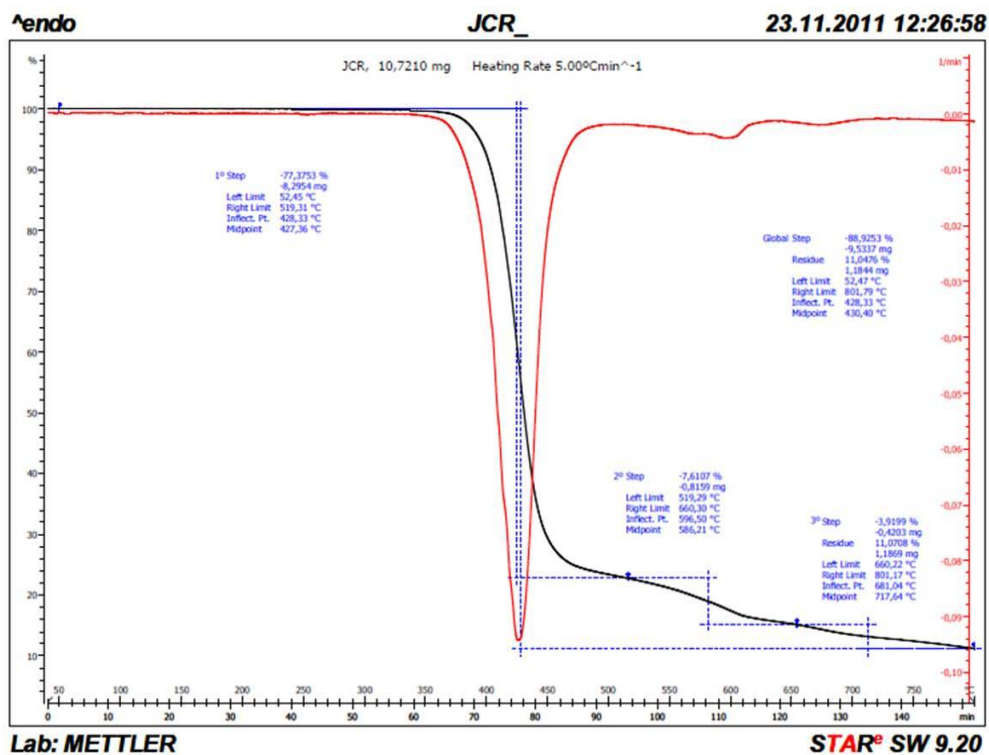
Posición:	435,72	Intensidad:	0,0775
Posición:	504,64	Intensidad:	0,0395
Posición:	631,78	Intensidad:	0,0098
Posición:	722,37	Intensidad:	0,166
Posición:	791,94	Intensidad:	0,0163
Posición:	846,78	Intensidad:	0,0331

Resultados FTIR-ATR	Se realiza el espectro FTIR-ATR de ambos lados de la funda JCR presentan las mismas bandas correspondientes a PET.																														
Espectrocolorimetría	Si																														
Resultados espectrocolor.	L=95.46 a=-0.242 b=1.25																														
Py-GC-MS																															
																															
Resultados Py-GC-MS																															
<table><tr><th>Tiempo de retención (min)</th><th>Compuesto</th><th>MW</th><th>m/z</th></tr><tr><td>3.21</td><td>benceno</td><td>78</td><td>78,52,32</td></tr><tr><td>4.52</td><td>tolueno</td><td>92</td><td>78,52,32</td></tr><tr><td>13.05</td><td>vinil ester del acido benzoico</td><td>148</td><td>105,77,51</td></tr><tr><td>18.67</td><td>difenil</td><td>154</td><td>154,76,51</td></tr><tr><td>22.8</td><td>Compuesto bencénico derivado del N</td><td>175</td><td>175, 104, 76, 132, 147</td></tr><tr><td>27.95</td><td>butilftalato</td><td>278</td><td>149</td></tr></table>				Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	m/z	3.21	benceno	78	78,52,32	4.52	tolueno	92	78,52,32	13.05	vinil ester del acido benzoico	148	105,77,51	18.67	difenil	154	154,76,51	22.8	Compuesto bencénico derivado del N	175	175, 104, 76, 132, 147	27.95	butilftalato	278	149
Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	m/z																												
3.21	benceno	78	78,52,32																												
4.52	tolueno	92	78,52,32																												
13.05	vinil ester del acido benzoico	148	105,77,51																												
18.67	difenil	154	154,76,51																												
22.8	Compuesto bencénico derivado del N	175	175, 104, 76, 132, 147																												
27.95	butilftalato	278	149																												

Ensayos tracción**Resultados ensayos tracción**

Material elástico.
 $\delta_{rotura} = 215,53 \pm 15,76 \text{ MPa}$
 $\delta_{rotura} = 62,21 \pm 4,75 \%$

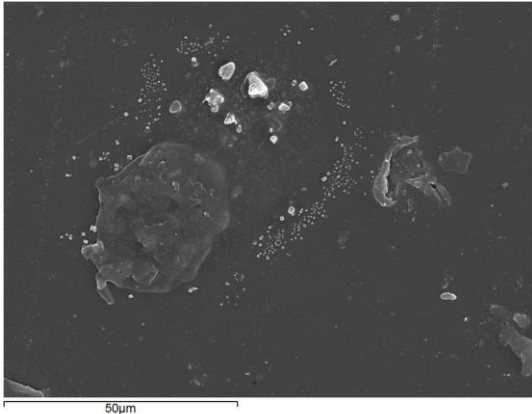
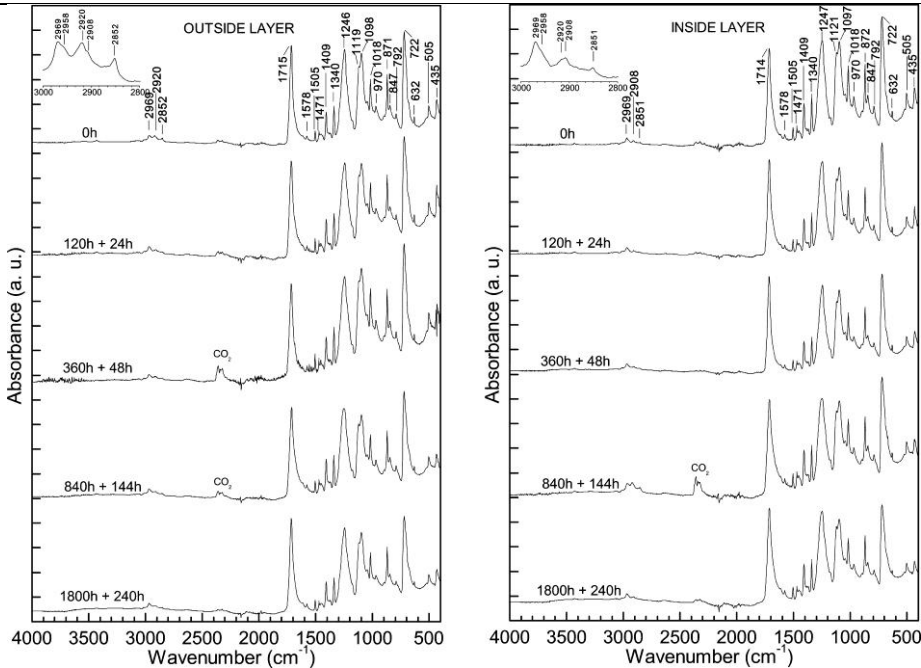
Análisis DSC

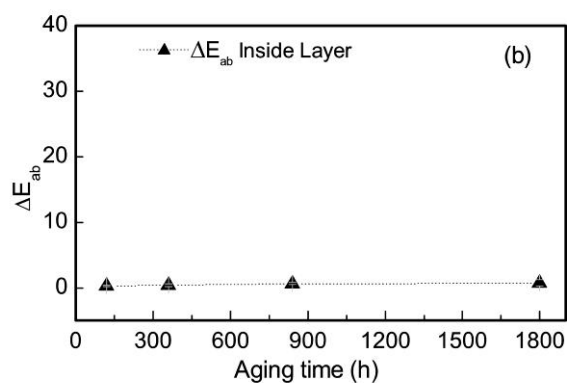
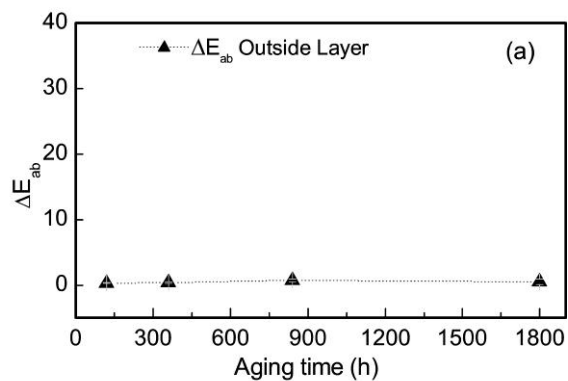
Análisis TGA**Resultados análisis TGA**

El gráfico muestra un pico más evidente que corresponde a la estructura general del PET. Los otros dos picos (de leve intensidad) pueden deberse a los anillos aromáticos presentes en la estructura, que necesitan mayor temperatura de descomposición.

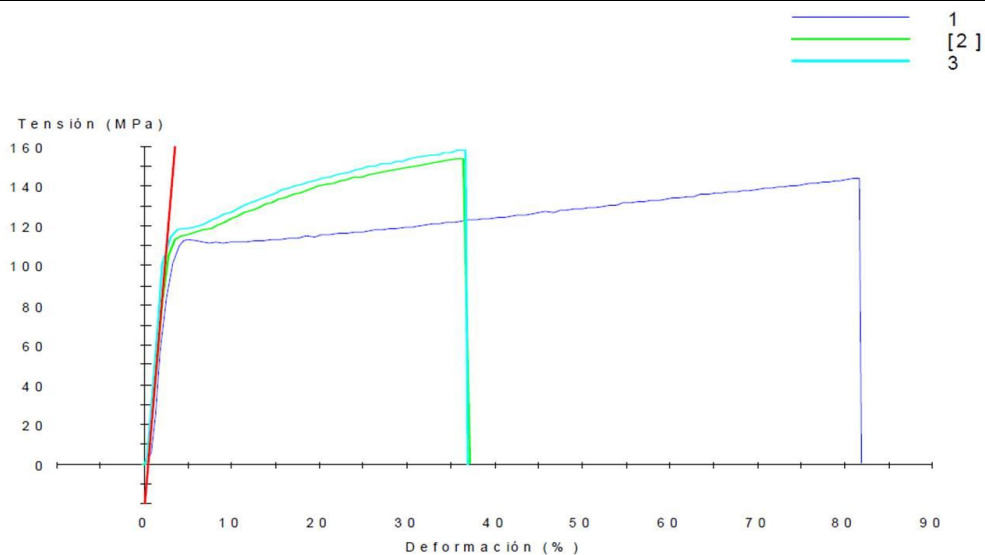
$T_{\text{descomposición}} = 428^{\circ}\text{C}$

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación arc-Xenon	Sí
Condiciones arc-Xenon	<p>Equipo: cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$ Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T_{max}=45° C Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800 Horas totales de oscuridad: 240horas</p>
T/HR	Sí
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C durante 24h HR: 30% y T:55°C durante 24h HR: 90% y T:23°C durante 72h HR: 30% y T:55°C durante 24h Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento: Horas totales: 1680h.</p>
T	Sí
Condiciones T	<p>Equipo : Estufa de desecación P SELECTA</p> <p>Condiciones de trabajo: T constante de 60°C</p> <p>Protocolo de envejecimiento Horas totales: 1968H</p>

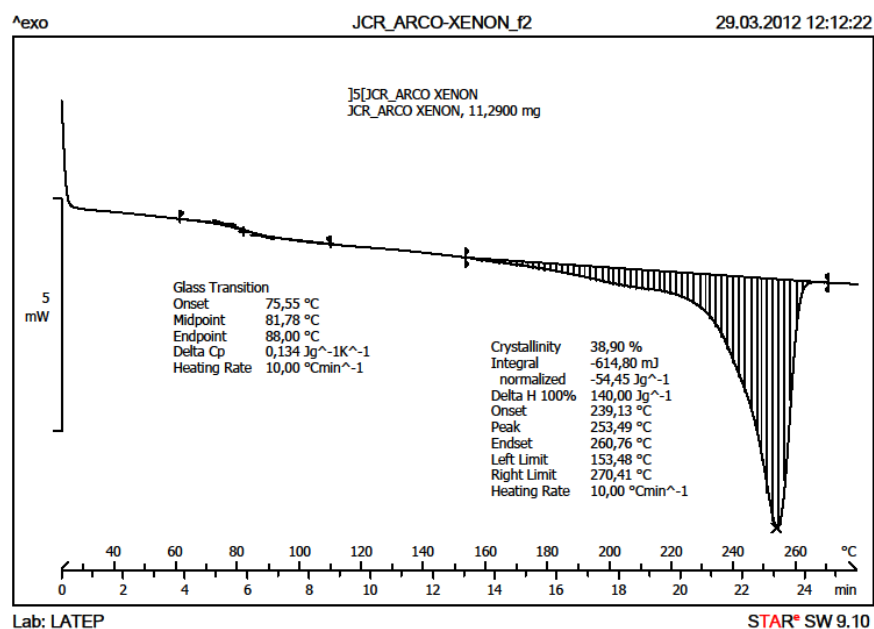
ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Imagen microscópicas: Microscopía electrónica de barrido (MEB)
 <p>JCR Material envejecido: Imagen (MEB)</p>	
Resultados morfológicos	En la imagen MEB se observan burbujas y depósitos sobre la superficie
FTIR-ATR	
	
Resultados FTIR-ATR	Los espectros FTIR-ATR realizados sobre la cara interna y externa no presentan variaciones apreciables en la composición química.

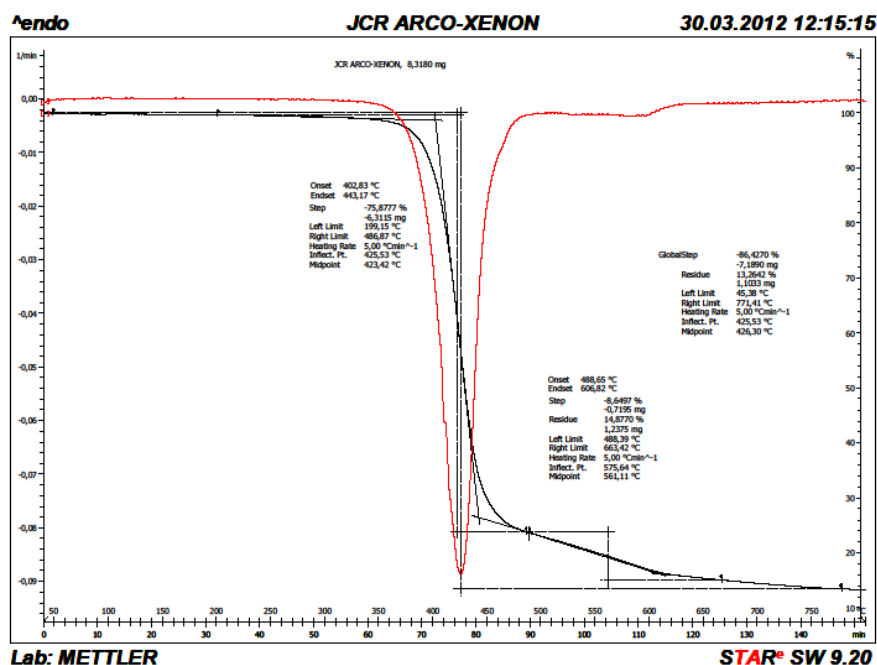
Espectrocolorimetría**Resultados
espectrocolor.**

Las representaciones de ΔE frente al tiempo de la cara externa (a) y de la cara interna (b) del material indican que sus características cromáticas iniciales no se ven afectadas

Ensayos tracción**Resultados ensayos tracción**

$\sigma_{rotura} = 156,05 \pm 2,70 \text{ MPa}$
 $\delta_{rotura} = 36,56 \pm 0,12 \%$

Análisis DSC

Análisis TGA**CONCLUSIONES****Valoración final de uso y estabilidad**

La transparencia permite ver la imagen y su soporte sin tenerlo que extraer del sobre.

La presencia de grupos polares en la estructura del PET hace que el material posea elevada electricidad electrostática

Material estable frente al envejecimiento en sus variables colorimétricas y composición química..

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES**Información en la Web**

<http://www.jcr1.com>

consultado 06/03/2015

14 FUNDA PARA FOTOGRAFIA SECOL® A-S system

FUNDA SECOL® A-S system	
	
TIPO DE MATERIAL: Compuesto	

COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material 1	
Posición	Cara externa
Grupo	Poliésteres
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre monómero	Etilentereftalato
Acrónimo	PET
Fórmula	$\left[\text{—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—} \right]_n$
Material 2	
Posición	Cara interna
Grupo	Poliolefinas
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre monómero	Etileno
Acrónimo	HDPE
Fórmula	$\left[\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \right]_n$

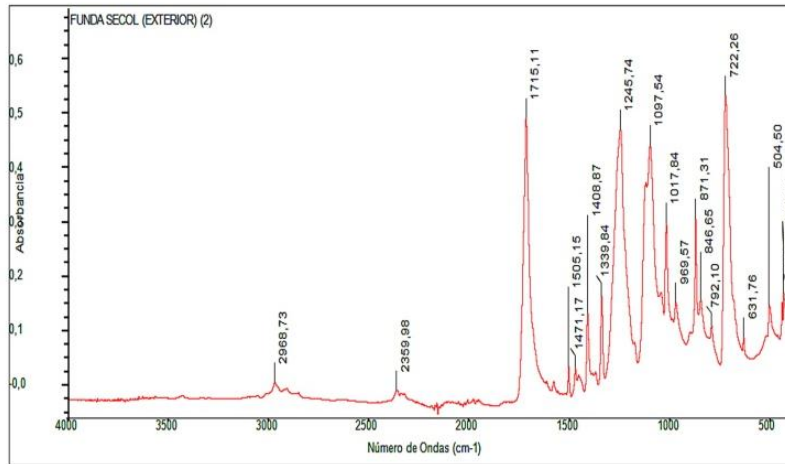
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Secol Limited
Proveedor	Arte y memoria Productos de Conservación
Sinónimos y términos relacionados	Fundas para fotografías, álbum
Tipo de presentación	Film
Información sobre procesado	Dos láminas plásticas flexibles termoselladas con aberturas formando bolsillos
Observaciones sobre presentación-procesado	Presentación en cajas. Existen en diferentes tamaños y espesor (50 o 75µm). Se pueden suministrar fundas y hojas a medida.

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	
Tg (°C)	75
Pf (°C)	260
Material 2	
Tg min (°C)	-30
Tg max (°C)	-80
Pf (°C)	135
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	Material 1 (PET) :material amorfo:1.370g/cm ³ , material cristalino:1.455g/cm ³ Material 2 (HDPE) :0.952g/cm ³
Índice de refracción [n]	Material 1 (PET): 1.57
Color	Transparente por ambas caras
PROPIEDADES QUÍMICAS	
Estabilidad	---
Compatibilidad con otros materiales	---
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	Poliéster, inerte, gran transparencia Guarda en formato normalizado (DIN A4) diferentes formatos. https://www.secol.co.uk/products consultado 06/03/2015

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Sistema de archivo de fotografías, principalmente copias sobre papel. También válido para guardar negativos o transparencias con soportes plásticos estables. Válido para fotografías e imágenes digitales.
Observaciones Prácticas en Patrimonio Documental	La transparencia permite ver la imagen y su soporte sin tenerlo que extraer del sobre. Permite homogeneizar en hojas DIN.A 4 distintos formatos.
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Protectores	Sistema de archivo de fotografías, principalmente copias sobre papel. También válido para guardar negativos o transparencias con soportes plásticos estables. Válido para fotografías e imágenes digitales.
Observaciones prácticas sobre protectores	La transparencia permite ver la imagen y su soporte sin tenerlo que extraer del sobre. Permite homogeneizar en hojas DIN.A 4 distintos formatos.
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	En su almacenaje preservar del polvo y suciedad. Recomendable su manejo con guantes para evitar depósitos de suciedad sobre las fundas.
Aplicaciones industriales	Material específico para conservación y archivos.

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Julio 2009
Inicio ensayos envejecimiento	Enero 2010
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
	
Resultados morfológico	Film transparente

FTIR-ATR



Jue Jul 07 14:12:22 2011 (GMT+02:00)

Espectro: FUNDA SECOL (EXTERIOR) (2)

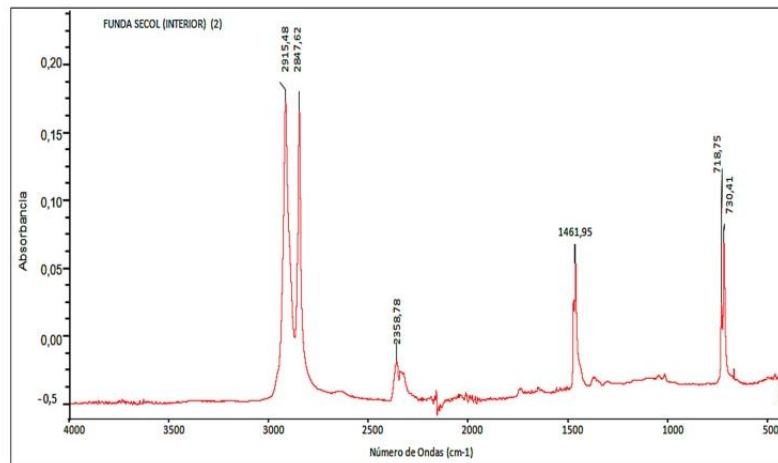
Región: 4000,00 400,00

Umbral absoluto: -0,018

Sensibilidad: 50

Lista de bandas:

Posición: 431,31	Intensidad: 0,170	Posición: 846,65	Intensidad: 0,156	Posición: 1339,84	Intensidad: 0,164
Posición: 439,05	Intensidad: 0,152	Posición: 871,31	Intensidad: 0,305	Posición: 1408,87	Intensidad: 0,134
Posición: 504,50	Intensidad: 0,147	Posición: 969,57	Intensidad: 0,152	Posición: 1471,17	Intensidad: 0,0304
Posición: 631,76	Intensidad: 0,0885	Posición: 1017,84	Intensidad: 0,297	Posición: 1505,15	Intensidad: 0,0340
Posición: 722,26	Intensidad: 0,535	Posición: 1097,54	Intensidad: 0,440	Posición: 1715,11	Intensidad: 0,492
Posición: 792,10	Intensidad: 0,110	Posición: 1245,74	Intensidad: 0,469	Posición: 2359,98	Intensidad: -0,0107
				Posición: 2968,73	Intensidad: 0,0036



Jue Jul 07 14:14:09 2011 (GMT+02:00)

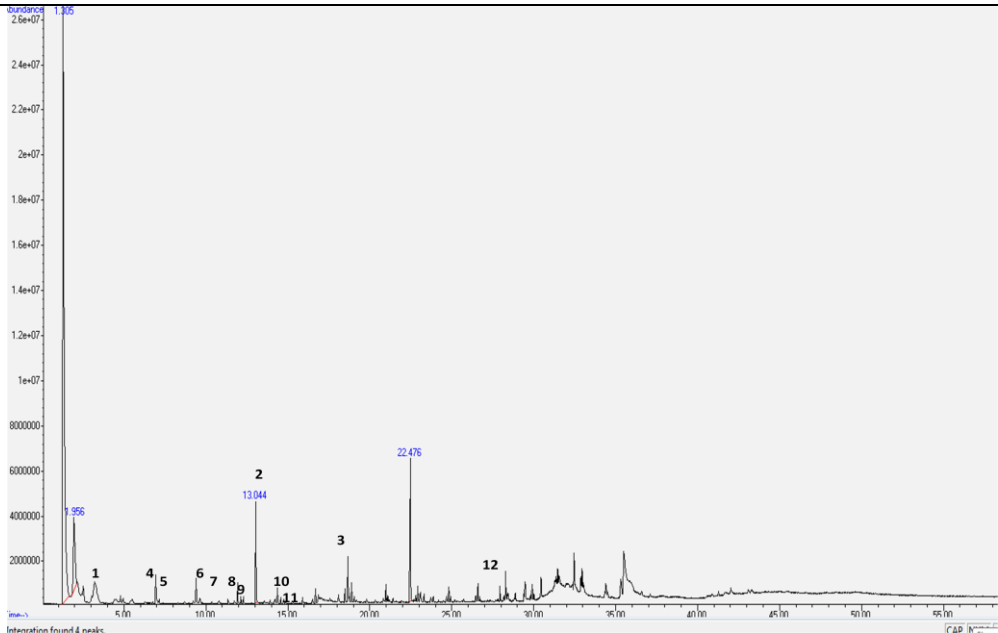
Región: 4000,00 400,00

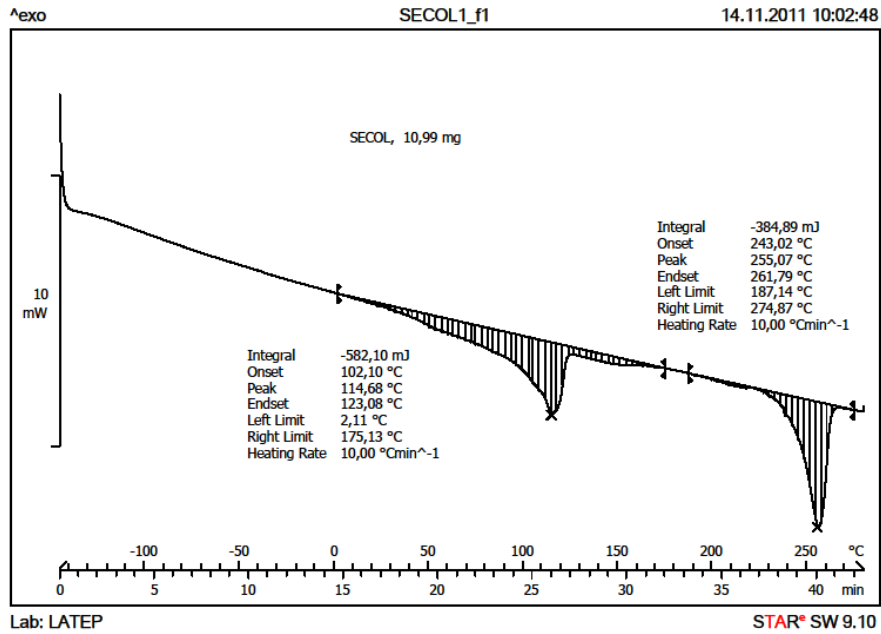
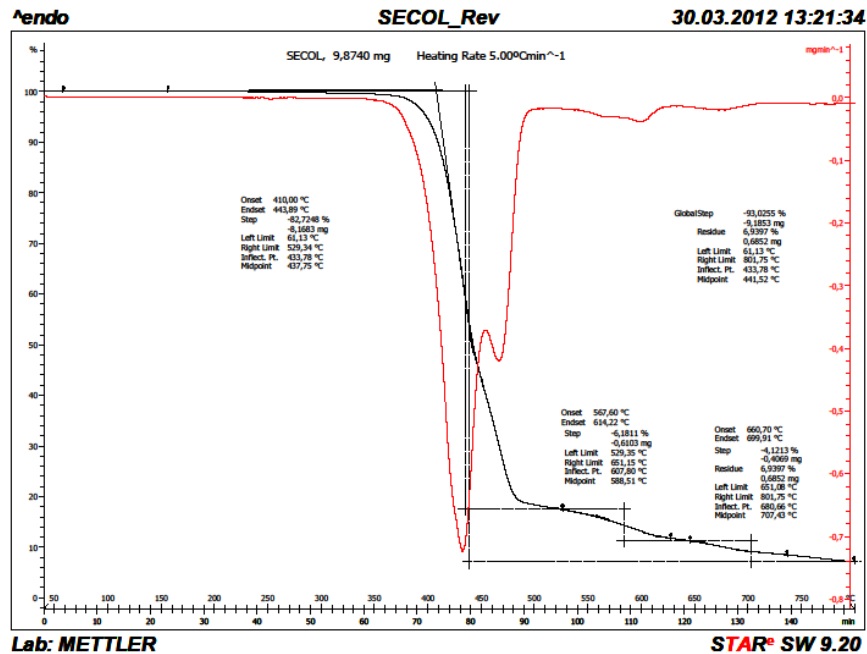
Umbral absoluto: -0,039

Sensibilidad: 50

Lista de bandas:

Posición: 718,75	Intensidad: 0,0696
Posición: 730,41	Intensidad: 0,0252
Posición: 1461,95	Intensidad: 0,0528
Posición: 2358,78	Intensidad: -0,0194
Posición: 2847,62	Intensidad: 0,168
Posición: 2915,48	Intensidad: 0,173

Resultados FTIR-ATR		Material1(cara exterior): poli(etilentereftalato) Material2(cara interior): Polietileno de alta densidad																																																																	
Pyr-CG-MS																																																																			
																																																																			
Resultados Pyr-CG-MS																																																																			
<table><tr><th>Nº</th><th>TIEMPO DE RETENCIÓN (min)</th><th>COMPUESTO</th><th>MW</th><th>M/Z</th></tr><tr><td>1</td><td>3.21</td><td>benceno</td><td>78</td><td>78, 52, 32</td></tr><tr><td>2</td><td>13.05</td><td>vinil benzoato</td><td>148</td><td>105, 77, 51</td></tr><tr><td>3</td><td>18.67</td><td>difenil</td><td>154</td><td>154,76, 51</td></tr><tr><td>4</td><td>6.94</td><td>noneno</td><td>126</td><td></td></tr><tr><td>5</td><td>7.14</td><td>nonano</td><td>128</td><td>57,43,85,71,127</td></tr><tr><td>6</td><td>9.46</td><td>deceno</td><td>140</td><td>70,41,83,97,111,140</td></tr><tr><td>7</td><td>9.63</td><td>decano</td><td>142</td><td>57,43,71,85,142</td></tr><tr><td>8</td><td>11.93</td><td>undeceno</td><td>154</td><td>55,70,41,83,97,154</td></tr><tr><td>9</td><td>12.15</td><td>undecano</td><td>156</td><td>57,43,71,85,156</td></tr><tr><td>10</td><td>14.37</td><td>dodeceno</td><td>168</td><td>55,41,69,83,97,29,168</td></tr><tr><td>11</td><td>14.57</td><td>dodecano</td><td>170</td><td>57,43,71,85,170</td></tr><tr><td>12</td><td>27.93</td><td>Ftalatos</td><td>334</td><td>149,57,104</td></tr></table>			Nº	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	COMPUESTO	MW	M/Z	1	3.21	benceno	78	78, 52, 32	2	13.05	vinil benzoato	148	105, 77, 51	3	18.67	difenil	154	154,76, 51	4	6.94	noneno	126		5	7.14	nonano	128	57,43,85,71,127	6	9.46	deceno	140	70,41,83,97,111,140	7	9.63	decano	142	57,43,71,85,142	8	11.93	undeceno	154	55,70,41,83,97,154	9	12.15	undecano	156	57,43,71,85,156	10	14.37	dodeceno	168	55,41,69,83,97,29,168	11	14.57	dodecano	170	57,43,71,85,170	12	27.93	Ftalatos	334	149,57,104
Nº	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	COMPUESTO	MW	M/Z																																																															
1	3.21	benceno	78	78, 52, 32																																																															
2	13.05	vinil benzoato	148	105, 77, 51																																																															
3	18.67	difenil	154	154,76, 51																																																															
4	6.94	noneno	126																																																																
5	7.14	nonano	128	57,43,85,71,127																																																															
6	9.46	deceno	140	70,41,83,97,111,140																																																															
7	9.63	decano	142	57,43,71,85,142																																																															
8	11.93	undeceno	154	55,70,41,83,97,154																																																															
9	12.15	undecano	156	57,43,71,85,156																																																															
10	14.37	dodeceno	168	55,41,69,83,97,29,168																																																															
11	14.57	dodecano	170	57,43,71,85,170																																																															
12	27.93	Ftalatos	334	149,57,104																																																															
Espectrocolorimetría		Si																																																																	
Resultados espectrocolor		Material 1 (PET):L=95.17 a=-0.17 b=1.40 Material 2 (HDPE): L=92.77 a=-0.14 b=1.205																																																																	

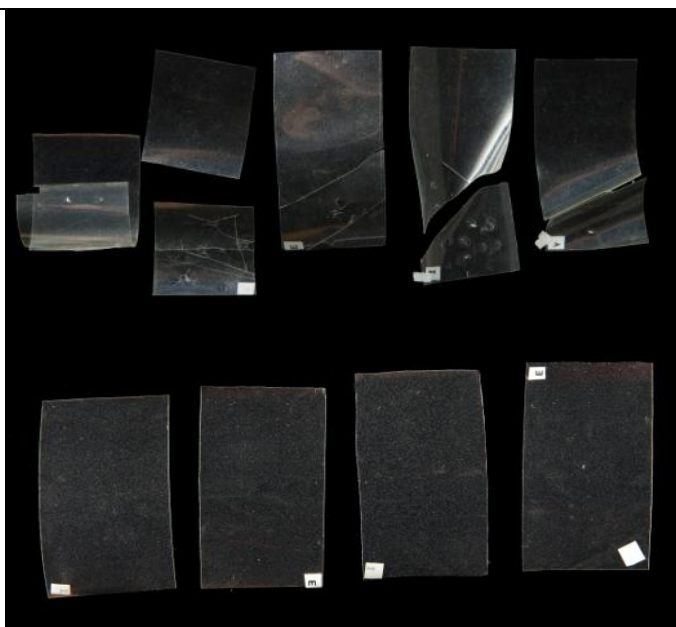
DSC**TGA**

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación Arc-Xenon	Sí
Condiciones Arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T_{max}=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h.</p>
T/HR	Sí
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h.</p>
T	Sí
Condiciones T	<p>Equipo: Estufa de desecación P SELECTA.</p> <p>Condiciones de trabajo: T constante de 60°C.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Horas totales: 1968h.</p>

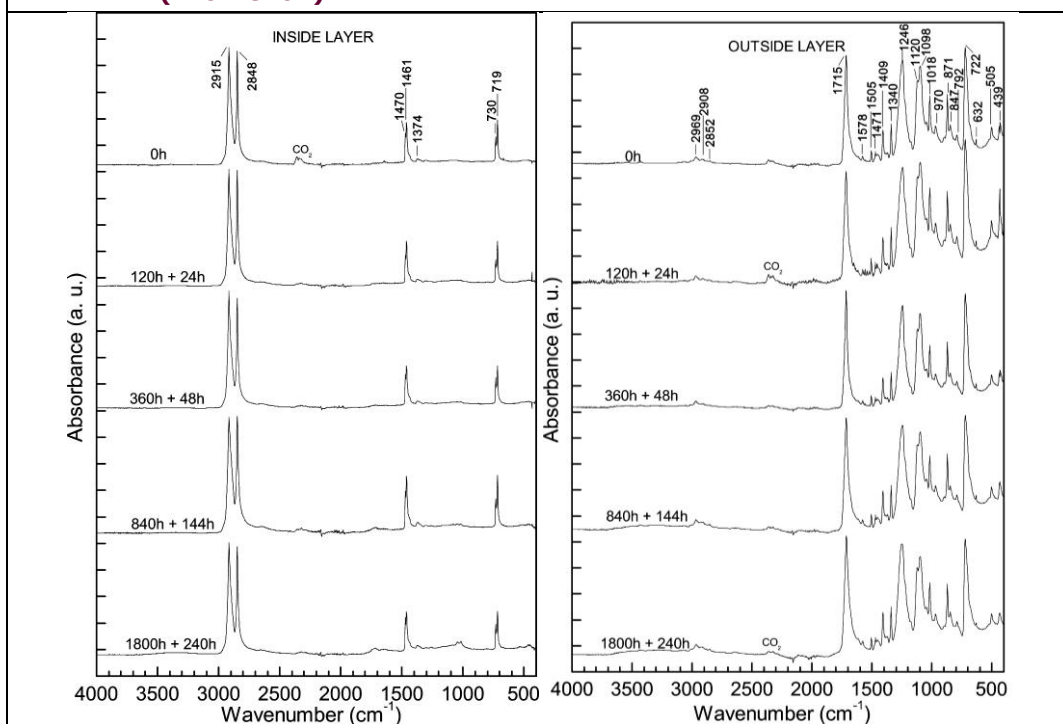
Radiación UV	Sí
Condiciones UV	<p>Equipo: Prototipo de cámara envejecimiento UV fabricada bajo la norma UNE 53-104-86; equipado con un carrusel de 4 tubos fluorescentes Ultraviolet-B TI 40W/12RS (Philips).</p> <p>Condiciones de trabajo: Distribución espectral de energía de los tubos fluorescentes: dentro del intervalo 260 - 390 nm. Máximo de emisión de 0,80W a 317 nm. Radiación incidente sobre la muestra de 0,081 W/m² medida a 340 nm a una distancia de 10cm.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Horas totales de radiación: 1848h.</p>

ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO

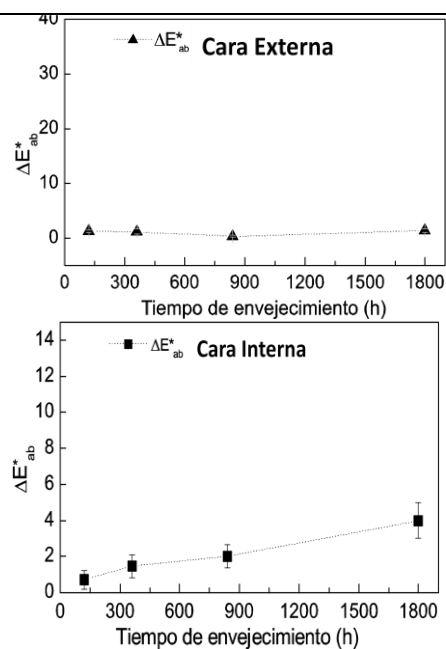
Morfológicos



Resultados morfológicos	<p>El Envejecimiento radiación UV (imagen superior) pone de manifiesto el abarquillado en ambas caras con aumento de rigidez produciéndose rotura.</p> <p>El envejecimiento bajo la radiación arcoXenon (imagen inferior) no es tan agresivo observándose un aumento de opacidad, rigidez y ligero abarquillamiento pero sin llegar a rotura</p>
--------------------------------	---

FTIR-ATR (Arc-Xenon)**Resultados
FTIR-ATR**

La cara externa (PET) es estable. La interna (HDPE), experimenta una leve foto-oxidación y aparece una banda de absorción de baja intensidad ca. 1716cm^{-1} que se asigna al grupo carbonilo

Espectrocolorimetría

Resultados espectrocolor	No hay variación cromática en la cara externa, mientras que en la interna hay una leve variación que apenas afecta sus valores cromáticos iniciales
---------------------------------	---

CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	La transparencia permite ver la imagen y su soporte sin tenerlo que extraer del sobre. La cara externa de PET es resistente a la radiación ArcoXenon, mientras que la cara interna de HDPE evita la atracción electrostática con los documentos que alberga.

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	<p>Secol http://www.secol.co.uk/ Consulta 06/03/2015</p> <p>Image Permanence Institute at Rochester Institute of Technology (IPI) https://www.imagepermanenceminstitute.org/testing/overview Consulta 06/03/2015</p> <p>ISO 14523:199 http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_ics/catalogue_detail_ics.htm?csnumber=24597 Consulta 06/03/2015</p> <p>ISO 18916:2007 http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=31940 Consulta 06/03/2015</p> <p>ANSI (American National Standards Institute) http://www.ansi.org/ Consulta 06/03/2015</p> <p>http://cool.conservation-us.org/byorg/abbey/an/an25/an25-6/an25-602.html Consulta 06/03/2015</p> <p>Canadian Council of Archives http://www.cdncouncilarchives.ca/Paper_Records.pdf Consulta 06/03/2015</p>

15.LEXAN® CELULAR


LEXAN® CELULAR	
	
TIPO DE MATERIAL	Simple
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
<u>Material 1</u>	
Posición	Cara interna
Grupo	Policarbonatos
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre polímeros	policarbonato
Acrónimos	PC
Fórmula	$\left[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$
<u>Material 2</u>	
Posición	Recubrimiento sobre PC en cara externa
Grupo	Policarbonatos/Poliacrilatos
Tipo de polímero	Homopolímero y recubrimiento
Nombre polímeros	Policarbonato / Polimetilmetacrilato
Acrónimos	PMMA
Fórmula	$\left[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ $\left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3) \right]_n$
<u>Otros componentes</u>	Aditivo: absorbente UV posiblemente 2-hidroxí-4-(n-octiloxi)-benzofenona 

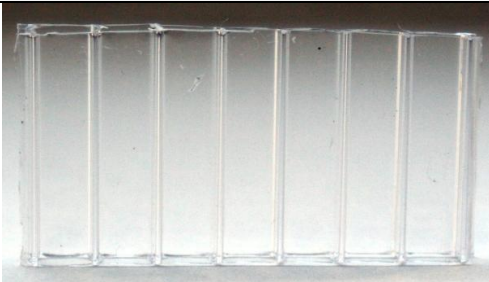
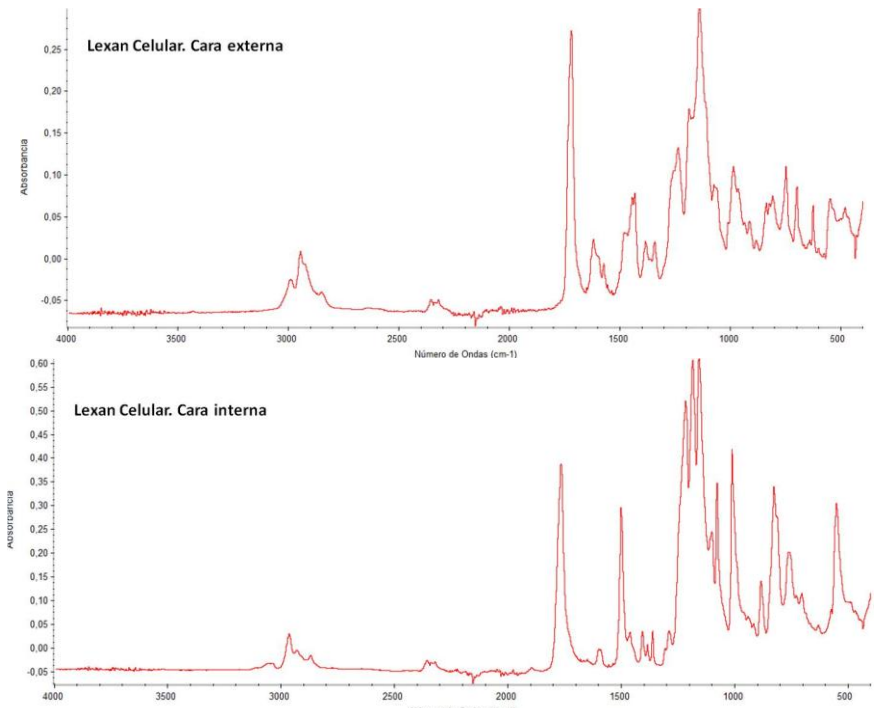
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Lexan®
Proveedor	Sabic Innovative Plastics
Sinónimos y términos relacionados	PC celular
Tipo de presentación	Soporte Corrugado
Información sobre procesado	Placas de policarbonato celular que presentan tratamientos en su cara externa como protección ultravioleta
Observaciones sobre presentación-procesado	Presentación en placas de distintas medidas y grosores

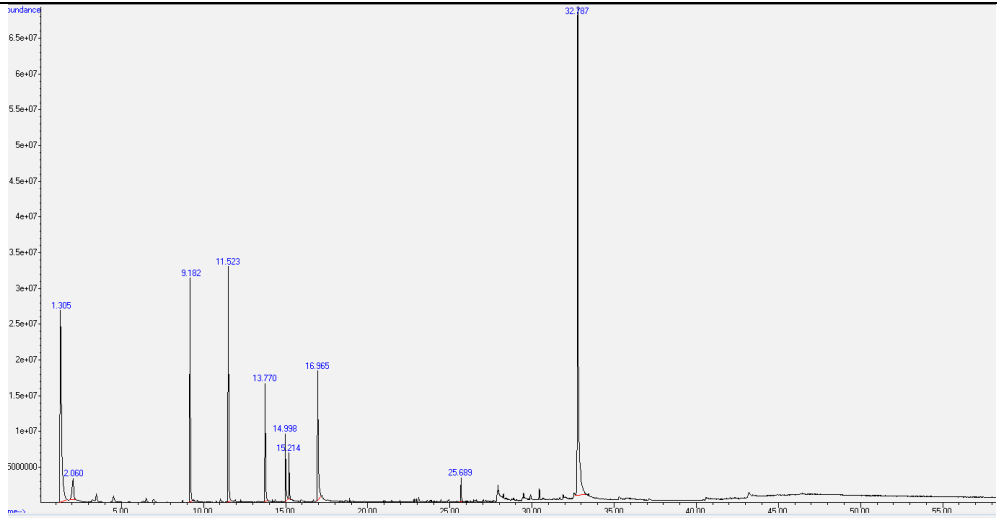
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	Policarbonato
Tg min (°C)	145-150
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	250
Pf max (°C)	
Material 2	Recubrimiento sobre PC de Polimetilmetacrilato
Tg min (°C)	100-120
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	160
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	Material 1 policarbonato: 1,2 g/cm³
Índice de refracción	Material 1 policarbonato :1.6
Color	Transparente
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	-
pH max	
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	https://www.sabic-ip.com/gep/Plastics/es/ProductsAndServices/ProductLine/lexan.html [consulta:07/03/2015]

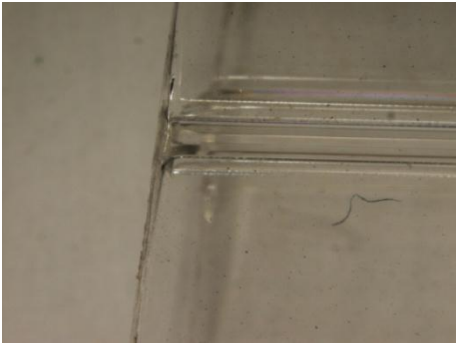
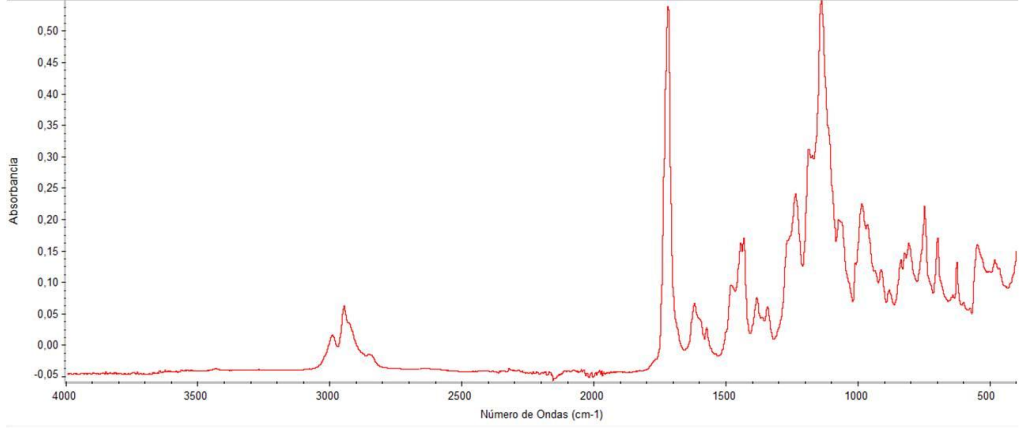
APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Soporte rígido flexible de gran tamaño
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Soporte rígido flexible de gran tamaño
Pintura y Policromía	Soporte rígido flexible de gran tamaño
Escultura	Soporte rígido flexible de gran tamaño

CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Protectores	Se pueden realizar cajas.
Observaciones prácticas sobre protectores	Material de mayor dureza que el PP por lo que al cortarlo se necesitan herramientas especiales
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación – seguridad	-
Impacto ambiental, reciclaje	 OTHER
Aplicaciones industriales	Industria automóvil, eléctrica, transporte, embalajes.

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Octubre 2010
Inicio ensayos envejecimiento	Mayo 2011
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
Resultados morfológico	Material corrugado
FTIR-ATR	
	
Resultados FTIR-ATR	<p>Los espectros FTIR-ATR indican que la composición química de las dos caras es diferente:</p> <p>Cara externa: policarbonato</p> <p>Cara interna: polimetilmetacrilato + aditivo absorbente UV (2-hidroxi-4-(n-octiloxi)-benzofenona)</p>

Espectrocolorimetría	Si																																																				
Resultados espectrocolor.	L=51.02 a=-1.18 b=9.97																																																				
Py-GC-MS																																																					
																																																					
Resultados Py-GC-MS																																																					
<table><tr><th>TIEMPO DE RETENCIÓN (min)</th><th>COMPUESTO</th><th>MW</th><th>M/Z</th></tr><tr><td>3.27</td><td>benceno</td><td>78</td><td>78</td></tr><tr><td>4.53</td><td>tolueno</td><td>92</td><td>91</td></tr><tr><td>6.34</td><td>1,3 dimetilbenceno</td><td>106</td><td>91, 106</td></tr><tr><td>6.52</td><td>1,3 dimetilbenceno</td><td>106</td><td>91, 106</td></tr><tr><td>6.99</td><td>estireno</td><td>104</td><td>104, 78, 51, 32</td></tr><tr><td>9.18</td><td>fenol</td><td>94</td><td>94, 66, 39</td></tr><tr><td>11.53</td><td>4, metil fenol</td><td>108</td><td>108, 77, 51, 39</td></tr><tr><td>13.78</td><td>etilfenol</td><td>122</td><td>107, 122, 77</td></tr><tr><td>15</td><td>vinilfenol</td><td>120</td><td>120, 91, 65, 39</td></tr><tr><td>15.21</td><td>3- (1-metil) fenol</td><td>136</td><td>121, 136, 91, 77</td></tr><tr><td>16.9</td><td>4 isopropil fenol</td><td>134</td><td>134, 119, 91</td></tr><tr><td>32.8</td><td>Bilfenol A</td><td>228</td><td>213, 228, 119, 91</td></tr></table>		TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	COMPUESTO	MW	M/Z	3.27	benceno	78	78	4.53	tolueno	92	91	6.34	1,3 dimetilbenceno	106	91, 106	6.52	1,3 dimetilbenceno	106	91, 106	6.99	estireno	104	104, 78, 51, 32	9.18	fenol	94	94, 66, 39	11.53	4, metil fenol	108	108, 77, 51, 39	13.78	etilfenol	122	107, 122, 77	15	vinilfenol	120	120, 91, 65, 39	15.21	3- (1-metil) fenol	136	121, 136, 91, 77	16.9	4 isopropil fenol	134	134, 119, 91	32.8	Bilfenol A	228	213, 228, 119, 91
TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	COMPUESTO	MW	M/Z																																																		
3.27	benceno	78	78																																																		
4.53	tolueno	92	91																																																		
6.34	1,3 dimetilbenceno	106	91, 106																																																		
6.52	1,3 dimetilbenceno	106	91, 106																																																		
6.99	estireno	104	104, 78, 51, 32																																																		
9.18	fenol	94	94, 66, 39																																																		
11.53	4, metil fenol	108	108, 77, 51, 39																																																		
13.78	etilfenol	122	107, 122, 77																																																		
15	vinilfenol	120	120, 91, 65, 39																																																		
15.21	3- (1-metil) fenol	136	121, 136, 91, 77																																																		
16.9	4 isopropil fenol	134	134, 119, 91																																																		
32.8	Bilfenol A	228	213, 228, 119, 91																																																		


ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación arc-Xenon	Si
Condiciones arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h</p>
T/HR	Si
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h</p>

ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Las imágenes obtenidas por MEB no indican ninguna variación morfológica excepto acumulación de suciedad
Resultados morfológicos 	
FTIR-ATR 	
Resultados FTIR-ATR	Los espectros FTIR-ATR no indican variación en la composición del material envejecido

CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	Material con un recubrimiento anti- UV que evita su degradación frente a la radiación

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	http://www.getsl.com/es/materiales-construccion/sabic-policarbonato/ consultado 08/03/2015

16.LEXAN® COMPACTO

LEXAN® COMPACTO	
	
TIPO DE MATERIAL	Simple
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material 1	
Grupo	Policarbonatos
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre polímeros	policarbonato
Acrónimos	PC
Fórmula	$\left[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$


ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Lexan®
Proveedor	Sabic Innovative Plastics, Resopal
Sinónimos y términos relacionados	PC compacto
Tipo de presentación	Plancha rígida
Observaciones sobre presentación-procesado	La placa de policarbonato se produce por extrusión de resina de policarbonato. Presentación en placas de distintos colores, medidas, espesores y texturas. También hay posibilidad de suministrarse con recubrimiento anti-UV

CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	Polycarbonato
Tg min (°C)	145-150
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	250
Pf max (°C)	
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	1,2 g/cm³
Indice de refracción	1.6
Color	Transparente
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	-
pH max	
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	

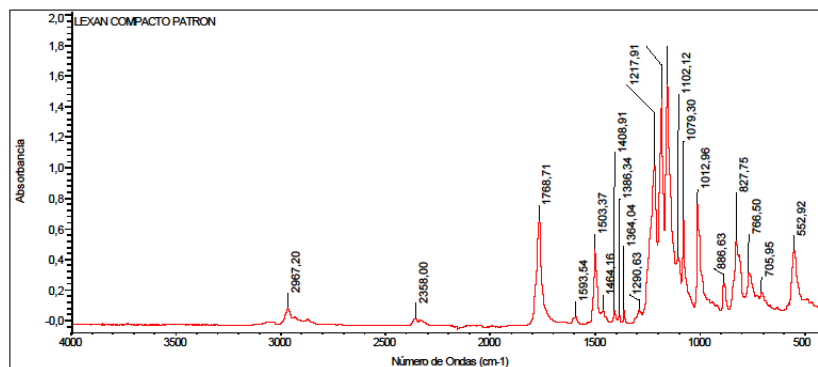
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>Las placas de policarbonato compacto son transparentes como el cristal pero más resistente con la mitad de peso. Por su resistencia y durabilidad son ideales para áreas expuestas al vandalismo o con alto riesgo de impacto. Aislamiento acústico y térmico, liviano peso, gran flexibilidad, altamente resistentes a temperaturas extremas. Su alta resistencia al clima hace que mantengan sus características durante años. Flexibles, formables. Las placas pueden ser curvadas en caliente o en frío o termo-formadas en una ilimitada variedad de formas. Fácil montaje. Sencillas de trabajar e instalar.</p> <p>http://resopal.com/Construccion/files/0001/constr5715001359978wo0lt441bs5z/web.system/assets/contents/common/olletos/ia_004_06_policarbonato_compacto_web.pdf</p> <p>[consulta:08/03/2015]</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Soporte rígido flexible de gran tamaño
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Soporte rígido flexible de gran tamaño
Pintura y Policromía	Soporte rígido flexible de gran tamaño
Escultura	Soporte rígido flexible de gran tamaño

CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Amortiguadores	resistencia al impacto, en una amplia gama de temperaturas (desde -40° C hasta 135° C)
Observaciones prácticas sobre amortiguadores (golpes, vibraciones, antitérmicos, antihumedad, antirradiaciones.....)	Material de mayor dureza que el PP por lo que al cortarlo se necesitan herramientas especiales como taladros

CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	-
Impacto ambiental, reciclaje	
Aplicaciones industriales	Construcción, Industria automóvil, eléctrica, transporte, embalajes.

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Octubre 2010
Inicio ensayos envejecimiento	Mayo 2011
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
Resultados morfológico	Material compacto, transparente y rígido

FTIR-ATR

Jue Jul 07 15:15:35 2011 (GMT+02:00)

BUSCAR PICOS:

Espectro: LEXAN COMPACTO PATRON
Región: 4000,00 400,00
Umbral absoluto: 0,001
Sensibilidad: 75

Lista de picos:
Posición: 552,92 Intensidad: 0,452
Posición: 705,95 Intensidad: 0,179
Posición: 766,50 Intensidad: 0,304
Posición: 827,75 Intensidad: 0,514
Posición: 886,63 Intensidad: 0,234
Posición: 1012,96 Intensidad: 0,757

Resultados FTIR-ATR

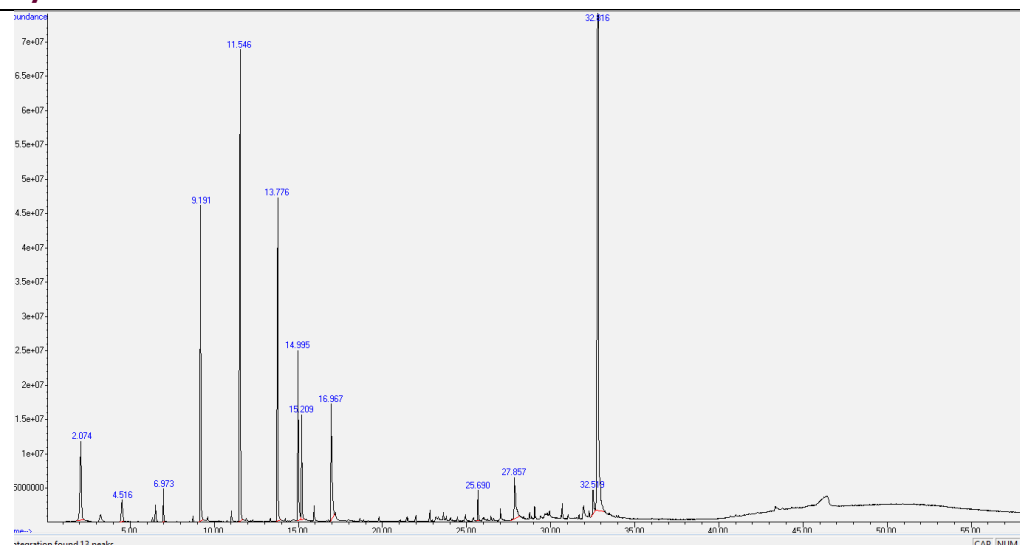
Los espectros FTIR-ATR realizados por ambas caras del material estudiado indican que se trata de policarbonato (sin presencia de ningún recubrimiento)

Espectrocolorimetría

Si


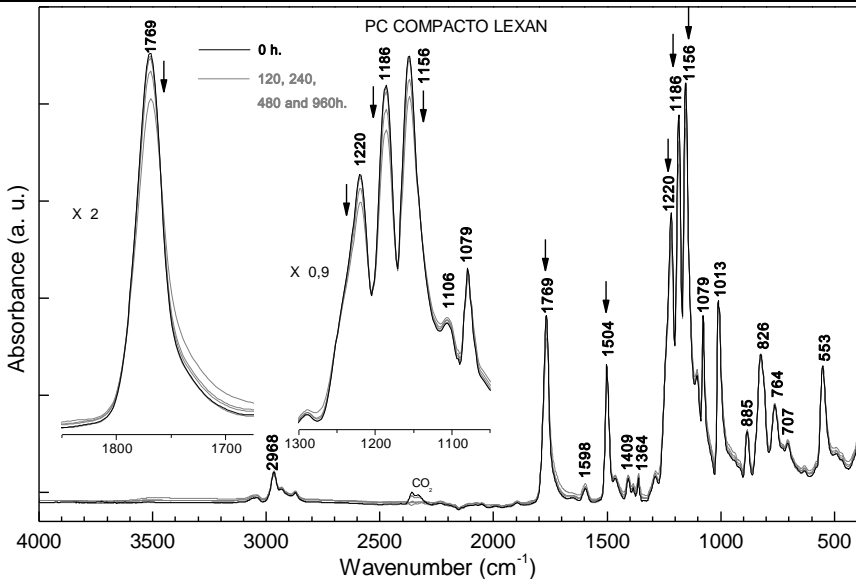
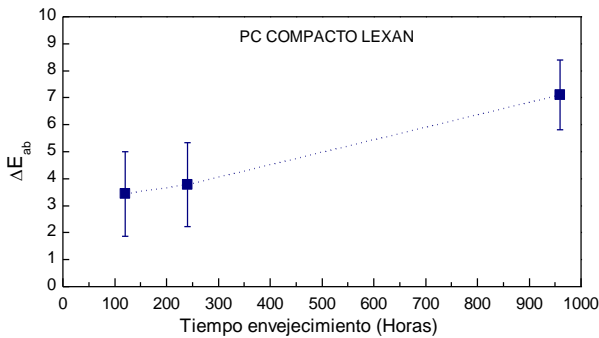
Resultados espectrocolor.

L=52.5 a=-2.72 b=16.53

Py-GC-MS**Resultados Py-GC-MS**

TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	COMPUESTO	MW	M/Z
3.27	benceno	78	78
4.53	tolueno	92	91
6.34	1,3 dimetilbenceno	106	91, 106
6.52	1,3 dimetilbenceno	106	91, 106
6.99	estireno	104	104, 78, 51, 32
9.18	fenol	94	94, 66, 39
11.53	4, metil fenol	108	108, 77, 51, 39
13.78	etilfenol	122	107, 122, 77
15	vinilfenol	120	120, 91, 65, 39
15.21	3- (1-metil) fenol	136	121, 136, 91, 77
16.9	4 isopropil fenol	134	134, 119, 91
32.8	Bilfenol A	228	213, 228, 119, 91

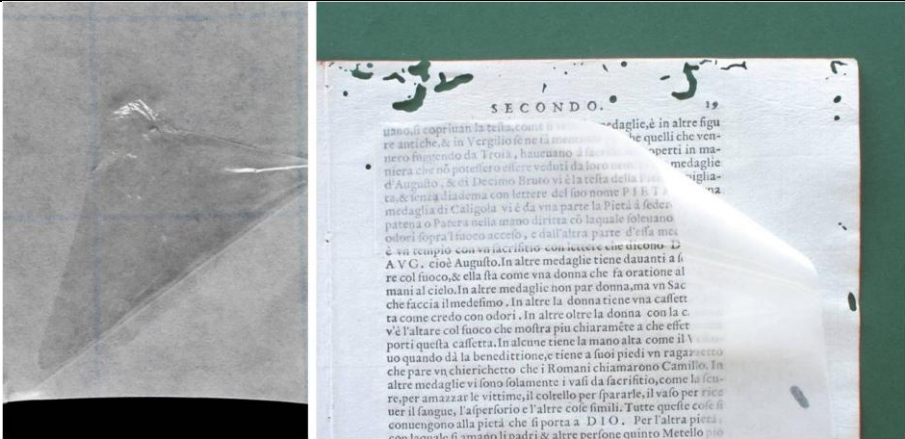
ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación arc-Xenon	Si
Condiciones arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T_{max}=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h</p>
T/HR	Si
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h</p>

ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	No se aprecia variación visible
Resultados morfológicos 	
FTIR-ATR 	
Resultados FTIR-ATR	Los espectros FTIR-ATR indican una leve variación en el grupo carbonilo del material envejecido
Espectrocolorimetría 	
Resultados espectrocolorimetría.	Se observa un aumento de ΔE con el tiempo de envejecimiento. Con respecto al material estudiado, al ser un material de gran espesor (3mm) esa variación cromática no repercute en sus propiedades

CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	Material estable

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	http://resopal.com/Construccion/files/0001/constr5715001359978wo0lt441bs5z/web.system/assets/contents/common/folletos/ia_004_06_policarbonato_compacto_web.pdf consultado 08/03/2015

17.Archibond® SIN SOPORTE

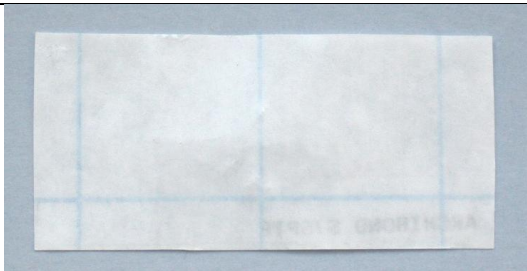

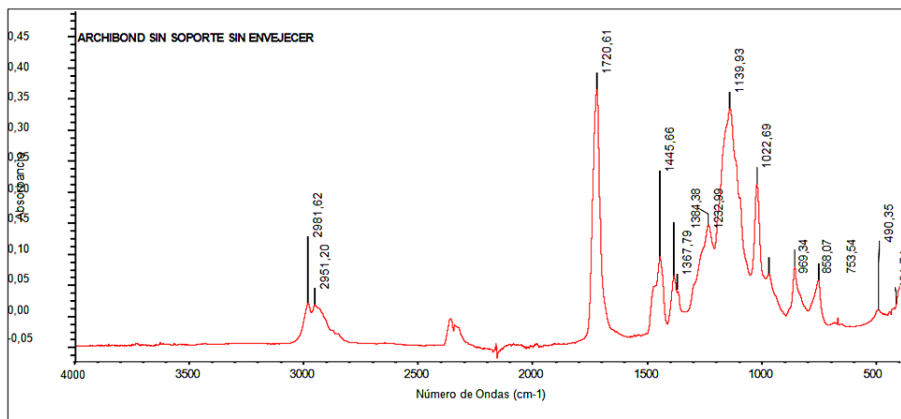
ARCHIBOND® SIN SOPORTE	
	
TIPO DE MATERIAL: Simple	
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material	
Grupo	Poliacrilato
Tipo de polímero	Copolímero
Nombre monómeros 1 – 2	Metilmetacrilato, Etilmetacrilato
Acrónimos 1 - 2	PMMA-PEMA
Fórmula	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \quad \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$

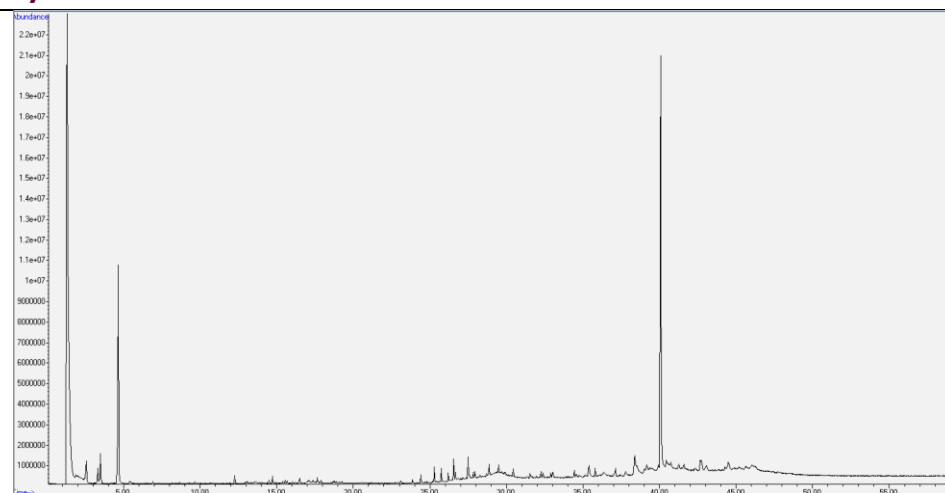
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Archival Aids
Proveedor	Productos de Conservación, Stem-Museos
Sinónimos y términos relacionados	Unsupported Archibond UL1
Tipo de presentación	Película o film de adhesivo protegido con dos hojas de papel siliconado.
Observaciones sobre presentación- procesado	Laminado. Se vende en forma de páginas (0,44X0,62 m) o rollos (905 mm X 1 m-25 m-100 m). Se comercializan distintas variedades que consisten en un adhesivo sobre distintos soportes (Archibond® <i>tissue</i> , fibras de Archibond®).

CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Tg (°C)	40°C
Pf min (°C)	70-80°C
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	0.69g/cm³ densidad aparente
Índice de refracción [n]	1.487
Color	Transparente e incoloro
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	No aplicable
pH max	
Estabilidad	---
Compatibilidad con otros materiales	---

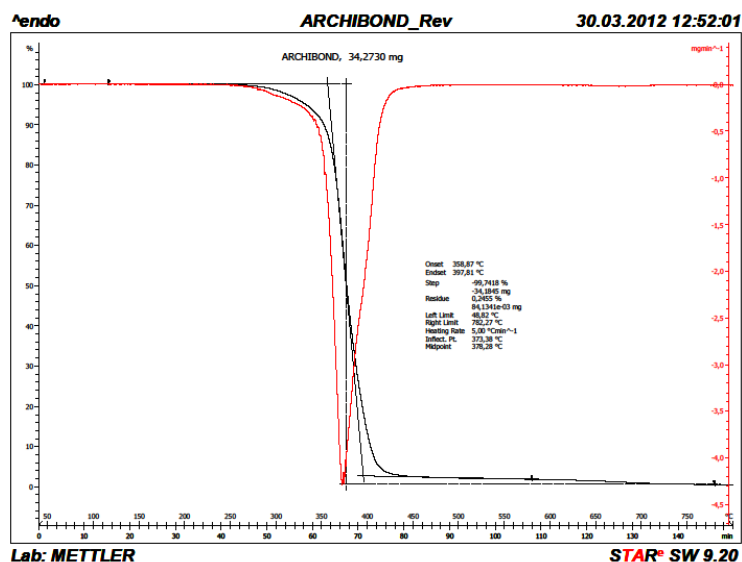
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p><i>Tissue</i> de papel Manila con un peso de 9.3g/m cubierto con una resina acrílica (Paraloid®). Excelente transparencia y fuerza. Ideal para restauración de papel. Es reversible mediante el empleo de disolventes.</p> <p>Aprobado para su uso como calidad de archivo. Su uso en procesos de laminación no causa decoloración ni fragilidad. Se puede utilizar para montar ex-libris, montar grabados, dibujos y en la restauración de textiles y abanicos, también para fijar tintas solubles en agua.</p> <p>Material reversible: el adhesivo sin soporte se puede eliminar fácilmente poniendo el documento laminado entre dos papeles secantes, sumergiéndolo en un baño ligero de tolueno durante unos minutos (varía el tiempo dependiendo del grosor del material o del papel utilizado). Cerciorarse de que los documentos tratados no tengan tintas solubles en alcoholes o en otros disolventes.</p> <p>Es transparente flexible y de fácil reversibilidad.</p> <p>http://www.conservation-by-design.co.uk/sundries/sundries32.html Consulta: 08/03/2015</p> <p>http://www.stem-museos.com/es/productos/papel-y-carton/tisu-termo-fijable-archibond Consulta:08/03/2015</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Laminación y montaje de manuscritos, impresos, obra gráfica, abanicos (país), telas de encuadernación. Aplicación mediante aporte de calor: laminadora de vacío .Contacto directo con la obra. Uso definitivo.
Observaciones Prácticas en Patrimonio Documental	Fijación de tintas. Usado en laminación de protección para sucesivos procesos de intervención. Aplicación mediante aporte de calor: laminadora de vacío .Contacto directo con la obra. Uso no definitivo.
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	---
Aplicaciones industriales	---

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS																																					
Fecha adquisición material	Julio2009																																				
Fecha inicio de estudio	Noviembre 2009																																				
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO																																					
Morfológicos																																					
<div></div> <div></div> <p>Imagen general y textura aumentada</p>																																					
Resultados morfológico	Film transparente adhesivo sobre papel siliconado																																				
FTIR-ATR																																					
<div></div> <div><div>Espectro: ARCHIBOND SIN SOPORTE SIN ENVEJECER Región: 4000,00 400,00 Umbral absoluto: 0,006 Sensibilidad: Lista 95 de bandas:</div><div>Jue Jul 07 11:52:16 2011 (GMT+02:00)</div><table><tr><td>Posición: 421,74</td><td>Intensidad: 0,0128</td><td>Posición: 1139,93</td><td>Intensidad: 0,333</td><td>Posición: 2951,20</td><td>Intensidad: 0,0167</td></tr><tr><td>Posición: 490,35</td><td>Intensidad: 0,0090</td><td>Posición: 1232,99</td><td>Intensidad: 0,146</td><td>Posición: 2981,62</td><td>Intensidad: 0,0194</td></tr><tr><td>Posición: 753,54</td><td>Intensidad: 0,0566</td><td>Posición: 1367,79</td><td>Intensidad: 0,0384</td><td></td><td></td></tr><tr><td>Posición: 858,07</td><td>Intensidad: 0,0781</td><td>Posición: 1384,38</td><td>Intensidad: 0,0640</td><td></td><td></td></tr><tr><td>Posición: 969,34</td><td>Intensidad: 0,0660</td><td>Posición: 1445,66</td><td>Intensidad: 0,0946</td><td></td><td></td></tr><tr><td>Posición: 1022,69</td><td>Intensidad: 0,211</td><td>Posición: 1720,61</td><td>Intensidad: 0,365</td><td></td><td></td></tr></table></div>		Posición: 421,74	Intensidad: 0,0128	Posición: 1139,93	Intensidad: 0,333	Posición: 2951,20	Intensidad: 0,0167	Posición: 490,35	Intensidad: 0,0090	Posición: 1232,99	Intensidad: 0,146	Posición: 2981,62	Intensidad: 0,0194	Posición: 753,54	Intensidad: 0,0566	Posición: 1367,79	Intensidad: 0,0384			Posición: 858,07	Intensidad: 0,0781	Posición: 1384,38	Intensidad: 0,0640			Posición: 969,34	Intensidad: 0,0660	Posición: 1445,66	Intensidad: 0,0946			Posición: 1022,69	Intensidad: 0,211	Posición: 1720,61	Intensidad: 0,365		
Posición: 421,74	Intensidad: 0,0128	Posición: 1139,93	Intensidad: 0,333	Posición: 2951,20	Intensidad: 0,0167																																
Posición: 490,35	Intensidad: 0,0090	Posición: 1232,99	Intensidad: 0,146	Posición: 2981,62	Intensidad: 0,0194																																
Posición: 753,54	Intensidad: 0,0566	Posición: 1367,79	Intensidad: 0,0384																																		
Posición: 858,07	Intensidad: 0,0781	Posición: 1384,38	Intensidad: 0,0640																																		
Posición: 969,34	Intensidad: 0,0660	Posición: 1445,66	Intensidad: 0,0946																																		
Posición: 1022,69	Intensidad: 0,211	Posición: 1720,61	Intensidad: 0,365																																		
Resultados FTIR-ATR	El espectro FTIR-ATR tiene una buena coincidencia con el del Paraloid® B-72																																				
Espectrocolorimetría	L=86.20 a=-0.76 b=2.55																																				
Observaciones espectrocolorimetría	Se realiza el análisis con el papel siliconado, por la parte del adhesivo.																																				

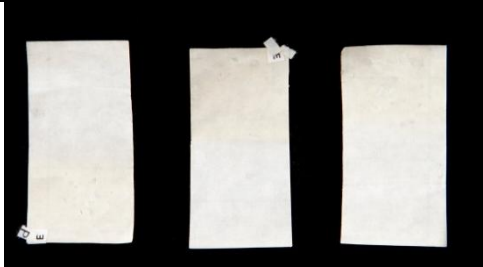

Pyr-CG-MS**Resultados Pyr-CG-MS**

Nº	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	COMPUESTO	MW	M/Z
1	2.25	Metil acrilato	86	55,85,32,42
2	3.33	Etil acrilato	100	55,99,32,45
3	3.48	Metil metacrilato	100	69,41,100,32
4	4.64	Etil metacrilato	94	69,41,29,99,86

Análisis TGA

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación Arc-Xenon	Sí
Condiciones Arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h.</p>
T/HR	Sí
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h.</p>
T	Sí
Condiciones T	<p>Equipo: Estufa de desecación P SELECTA.</p> <p>Condiciones de trabajo: T constante de 60°C.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Horas totales: 1968h.</p>

Radiación UV	Sí
Condiciones UV	<p>Equipo: Prototipo de cámara envejecimiento UV fabricada bajo la norma UNE 53-104-86; equipado con un carrusel de 4 tubos fluorescentes Ultraviolet-B TI 40W/12RS (Philips).</p> <p>Condiciones de trabajo: Distribución espectral de energía de los tubos fluorescentes: dentro del intervalo 260 - 390 nm. Máximo de emisión de 0,80W a 317 nm. Radiación incidente sobre la muestra de 0,081 W/m² medida a 340 nm a una distancia de 10cm.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Horas totales de radiación: 1848h.</p>
Observaciones a los ensayos	Las medidas de materiales transparentes se realizan sobre un blanco patrón con parámetros de color (L=99.31, a=-0.04, b=-0.05).

ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
 	
Arc-Xenon	y HT
Resultados morfológicos	<p>Efectos de la radiación. Débil fusión del adhesivo. Se pega al soporte de las muestras. Al pasar el tiempo el adhesivo se hace más rígido.</p> <p>Efectos HT. Abarquillamiento. Aunque no se descarta que pueda deberse al soporte siliconado.</p>

FTIR-ATR	
Resultados FTIR-ATR	Su composición química no presenta variaciones apreciables
Espectrocolorimetría	
Resultados espectrocolorimetría	Sus características cromáticas iniciales no se ven afectadas.
Pyr-CG-MS	

CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	En relación a los ensayos realizados el material da buen resultado en cuanto a composición y color frente al envejecimiento. Su estabilidad es buena en las condiciones de ensayo aplicadas hasta el momento.

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	<p>http://www.productosdeconservacion.com Consulta 08/03/15</p> <p>http://www.archivalaids.com/ Consulta 08/03/15</p> <p>http://www.insht.es/portal/site http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/Plasticos/Ficheros/FT_6_1_A.pdf Consulta 08/03/15</p> <p>http://www.conservation-wiki.com/index.php?title=BP_Chapter_46_-_Adhesives Consulta 08/03/15</p> <p>http://notesonphotographs.org/images/a/aa/Non-Aqueous_Adhesives_for_web.pdf Consulta 08/03/15</p> <p>http://eprints.ucm.es/9735/1/recomendaciones_ENCADERNACION_XIX.pdf Consulta 08/03/15</p> <p>http://www.particletechnology.com/userfiles/file/Archival%20Catalogue%202009.pdf Consulta 08/03/15</p> <p>http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/pcc/46_adhesives.pdf Consulta 08/03/15</p>

17 CINTA TYVEK®

CINTA TYVEK®	
	
TIPO DE MATERIAL	Compuesto: fina capa de adhesivo sensible a la presión dispuesto sobre una membrana Tyvek® (tejido no tejido a base de fibras)

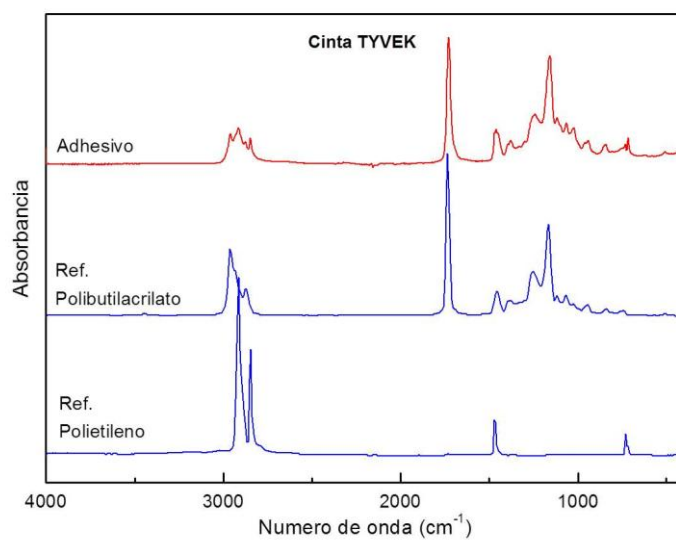
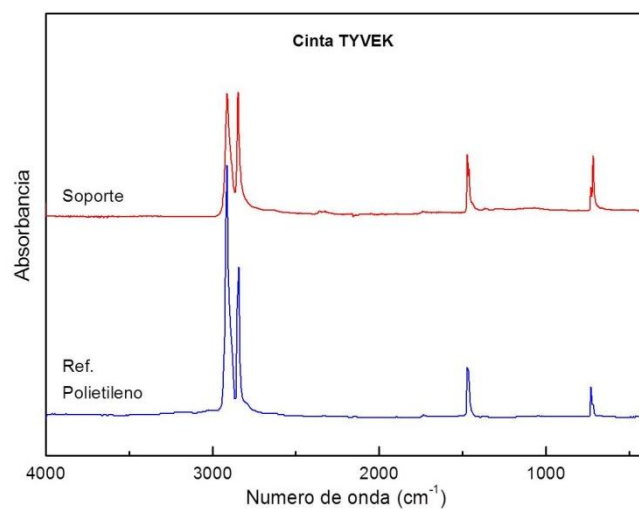
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material 1	Adhesivo butilacrilato
Posición	Superficie
Grupo	Poliacrilato
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre polímeros	Polibutilacrilato
Acrónimos	PBA
Fórmula	$[-CH=CH-COO-C_4H_8-]_n$
Material 2	Fibras polietileno de alta densidad
Posición	Soporte
Grupo	Poliiolefinas
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre polímeros	polietileno
Acrónimos	HDPE
Fórmula	$[-CH_2-CH_2-]_n$
Otros componentes	Ftalatos como aditivos (plastificantes) procedentes del soporte de HDPE

ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	DuPont™ Tyvek®
Proveedor	Productos de Conservación Stem
Sinónimos y términos relacionados	En ocasiones se refiere a este material erróneamente como "Tyvex"
Tipo de presentación	Adhesivo sensible a la presión (PSA) sobre tejido no tejido. Presenta una, cubierta con un papel protector.
Información sobre procesado	<p>La fabricación de los productos Tyvek® consiste en un completo proceso integrado en el que se utilizan fibras muy finas y continuas de polietileno puro de alta densidad, distribuidas al azar y no direccionales. En primer lugar estas fibras sufren un hilado rápido, después son colocadas sobre una mesa móvil antes de ser unidas mediante calor y presión sin el uso de adhesivos, recubrimientos ni otros aditivos. Por variación tanto de la velocidad de movimiento en la mesa o las condiciones de unión se puede mecanizar el proceso de hilado de la lámina, obteniéndose distintos tipos de estructura, dura (Tipo 10) o blanda (Tipo 14 y 16) Los distintos tipos y modelos presentan distintas características. En algunos pasos del procesado, los filamentos de polietileno obtenidos por hilado directo pueden generar electricidad electrostática a menos que se los trate con agentes antiestáticos. Estos agentes, disminuyen la carga electrostática y aumentan la mojabilidad/humectabilidad del material sin afectar a su resistencia, por lo que la mayoría de los tipos y modelos de membranas Tyvek® reciben estos tratamientos La cinta Tyvek® está constituida, tejido no tejido a base de fibras de polietileno, con un tratamiento que permite marcar sobre ella, sobre esta base hay un adhesivo de presión, de tipo acrílico y libre de ácido y, en el reverso, un recubrimiento de papel protector.</p> <p>http://www2.dupont.com/Tyvek/en_US/tech_info/test_results.html Consultado 08/03/2015</p>
Observaciones sobre presentación-procesado	Se presenta en rollos de cinta de diferentes anchos Se comercializa con adhesivo en una o dos caras. Las cintas Tyvek® utilizadas en el ámbito de la restauración las de adhesivo con base acrílica en una o en las dos caras.

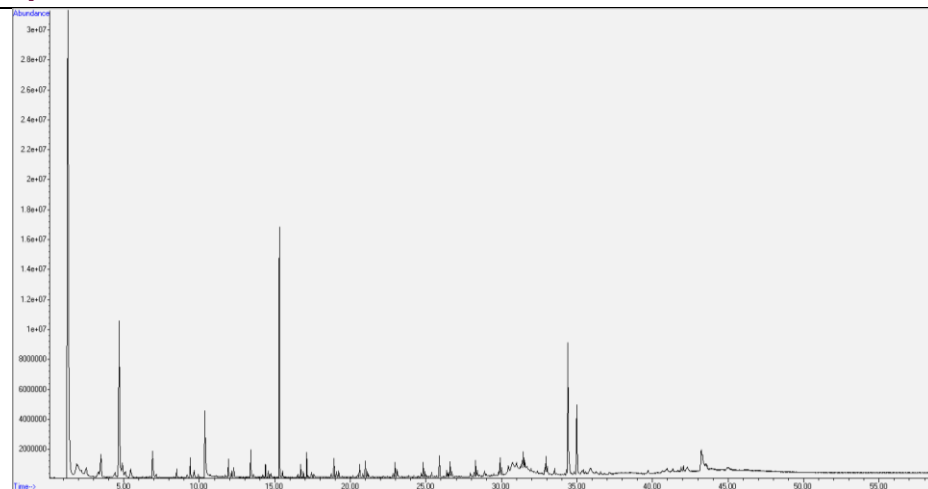
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	PBA
Tg mín (°C)	-49
Tg max (°C)	

Material 2	HDPE
Tg min (°C)	-30 a -80
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	135
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FISICAS	
Densidad	Material 2 (HDPE) :0.952g/cm ³
Color	Blanco
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	-
pH max	
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	
CARACTERISTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>Tyvek® es un material fabricado en polietileno de alta densidad, cuyas fibras no tejidas permiten la permeabilidad selectiva respecto al intercambio de moléculas de agua, dejando que las moléculas de vapor de agua atraviesen el material, lo cual evita la condensación, sin permitir el paso de agua en estado líquido. Esta importante característica lo convierte en un material muy versátil para múltiples aplicaciones.</p> <p>Se caracteriza, además, por ser un material resistente, difícil de rasgar pero fácil de cortar, por su ligereza, estabilidad dimensional, resistencia frente a agentes químicos y microbiológicos y posee pH neutro.</p> <p>DuPont™ comenzó la comercialización de Tyvek® en Abril de 1967 y en la actualidad fabrica una gran variedad de membranas Tyvek® y cintas con distintos materiales adhesivos.</p> <p>http://construction.tyvek.es/Tyvek_Construction/es_ES/products/accessories/accessories2/tyvek_tape.html</p> <p>consulta:08/03/2015</p>

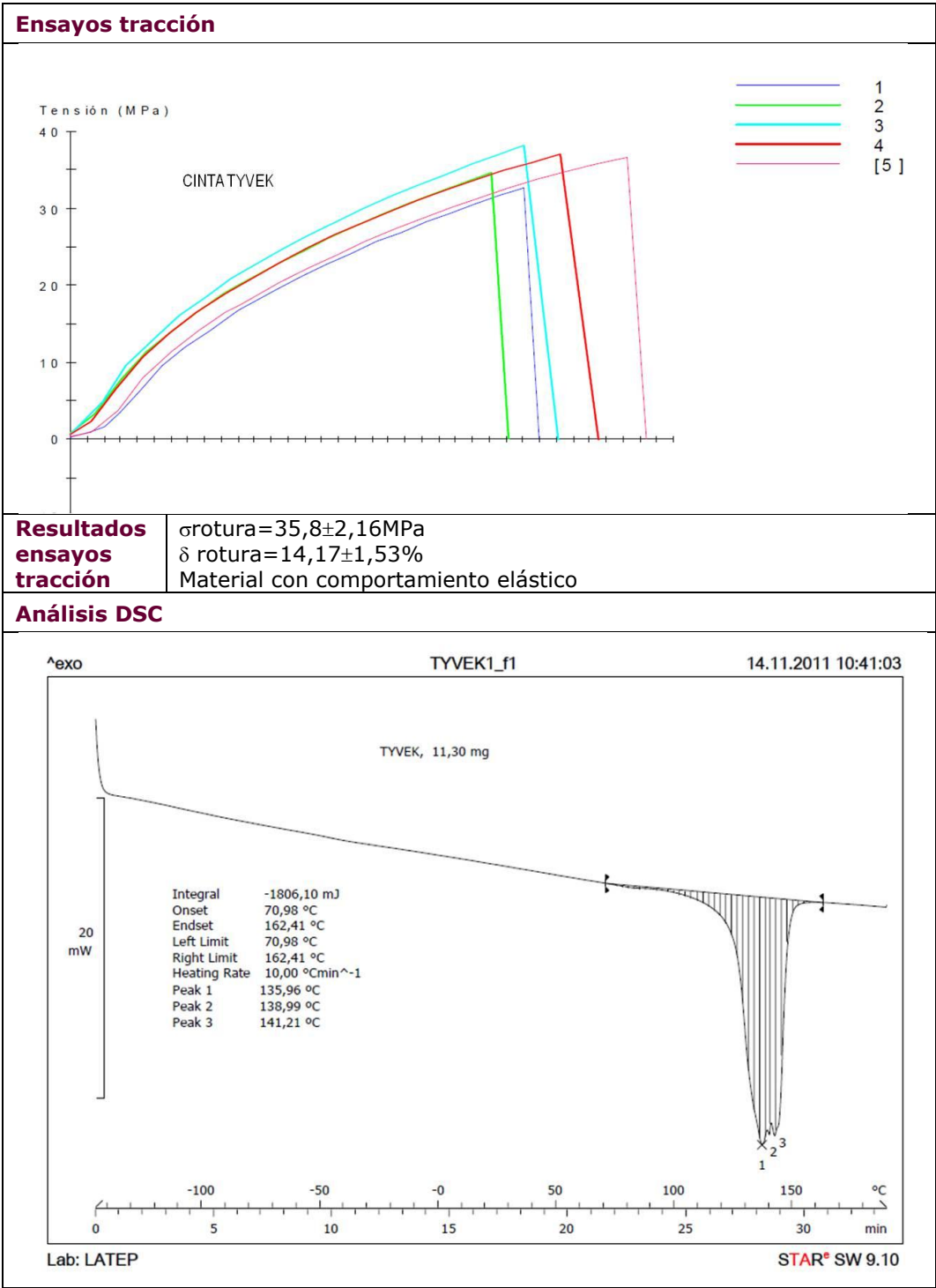
APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	El Tyvek® en lámina o en sobre se utiliza en el embalaje de material Arqueológico y Etnográfico.
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Material textil para sistemas de montaje, para las bisagras del passe partout, en los lomos de las carpetas.
Pintura y Policromía	En general para todo tipo de materiales, se usa la cinta Tyvek® sin adhesivo en los procesos de siglado de piezas.
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Material de barrera	Tyvek® sin adhesivo se utiliza como membrana de permeabilidad selectiva respecto al intercambio de moléculas de agua. Las moléculas de vapor de agua atraviesen el material, lo cual evita la condensación, sin permitir el paso de agua en estado líquido.
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación – seguridad	--
Impacto ambiental, reciclaje	Material reciclable
Aplicaciones industriales	Construcción
ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Octubre 2010
Inicio ensayos envejecimiento	Mayo 2009
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Fotografía e imagen de microscopía estereoscópica (ME)
 <p>CINTA TYVEK Material Sin envejecer: a) Fotografía. b) Imagen (ME) (10x)</p>	
Resultados morfológico	Film adhesivo sobre lámina de HDPE. En la imagen ME se observan las fibras del soporte de HDPE.

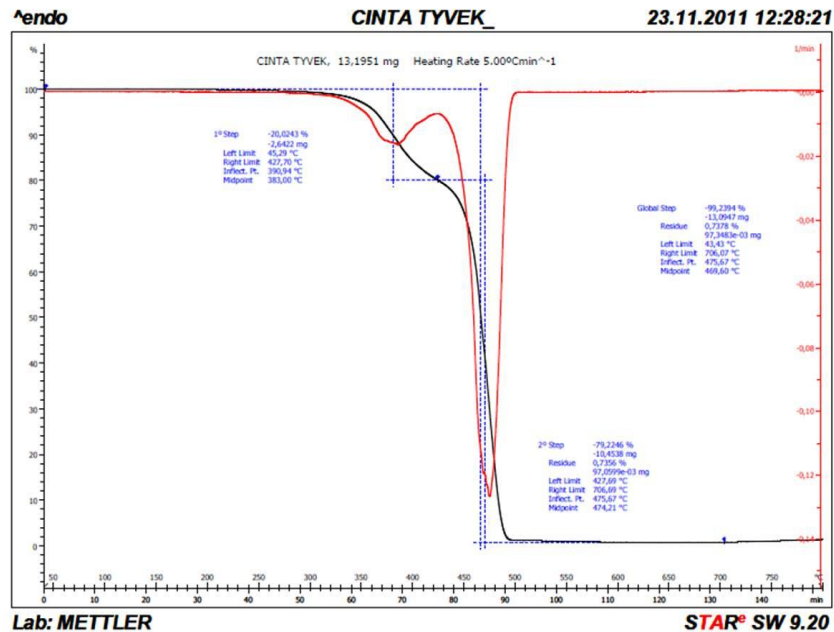
FTIR-ATR

Resultados FTIR-ATR	Polibutilacrilato sobre soporte de polietileno de alta densidad
Espectrocolorimetría	Sí
Resultados espectrocolor.	L=93.96 a= -0.625 b= 8.99

Py-GC-MS**Resultados Py-GC-MS**

Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	m/z
<i>PICOS CARACTERISTICOS DEL BUTILACRILATO</i>			
3.48	Metil ester del ácido metacrilico	100	69,41,100,32
4.702	2 etil, 1 hexeno	112	70,55,41,112
10.34	2 etil hexanol	130	57,41,70,83
13.41	2 etil hexil ester del acido acético	172	70,43,57,83,112,172
15.297	2 etil hexil ester del acido acrílico	184	70, 55,83,41,112,184
17.10	2 metil, octil metacrilato	198	70,55,83, 41,112,198
<i>PICOS CARACTERISTICOS DEL HDPE</i>			
9.62	decano	142	57,43,32,71,85,142
9.40	1, deceno	140	41,55,70,83,97,140
11.93	1, undecano	154	55,70,41,83,97,154
12.15	undecano	156	57,43,71,85,156
14.38	1, dodeceno	168	55,69,41,83,97,111,168
<i>PICOS CARACTERISTICOS DE FTALATOS</i>			
23.01	Etil ftalato	193	57,71,85,149,177
27.95	Isobutil ester del acido ftalico	236	149
29.4	Etil isopropil ester del ácido ftálico	236	149, 32, 44
35.06	Butil fenil metil ester del ácido ftálico	312	149, 91, 206



Análisis TGA**ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO****Radiación
arc-Xenon**

Si

**Condicione
s arc-
Xenon****Equipo:**

Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.

Normativa:

Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").

Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$.Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45°C.

Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.


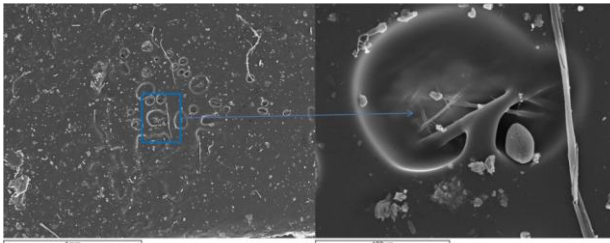

Protocolo de envejecimiento:

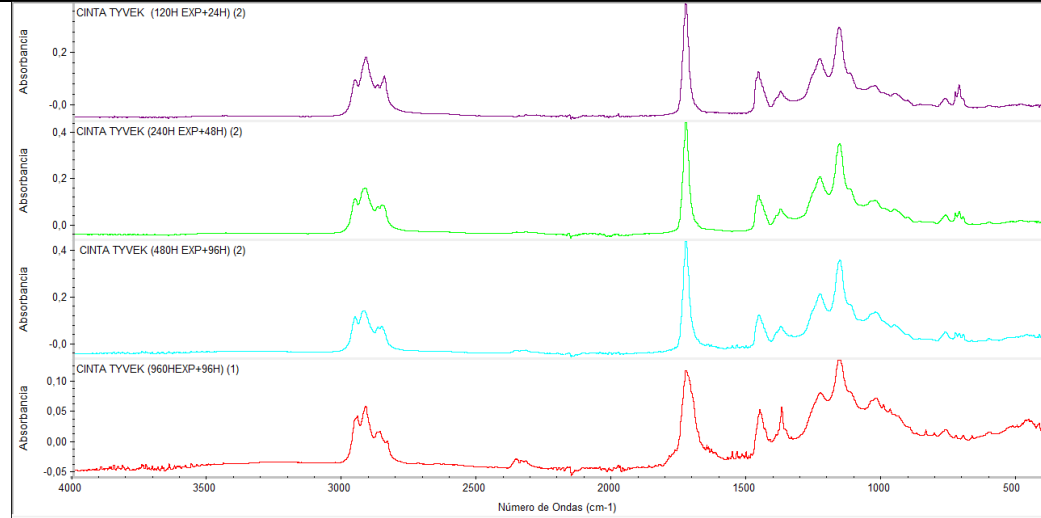
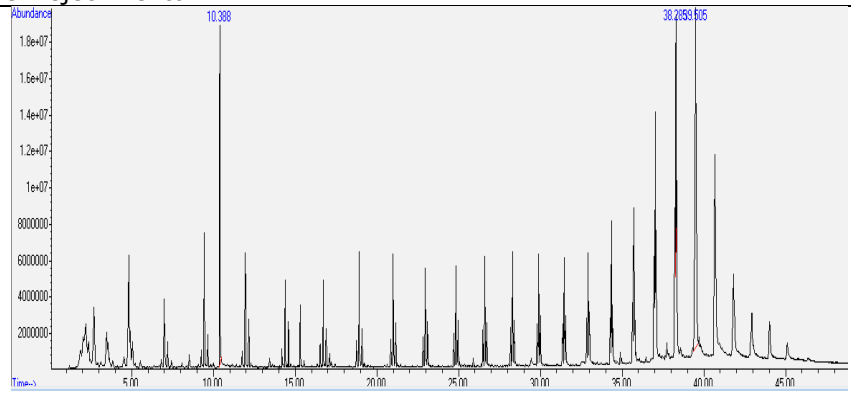
Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos.

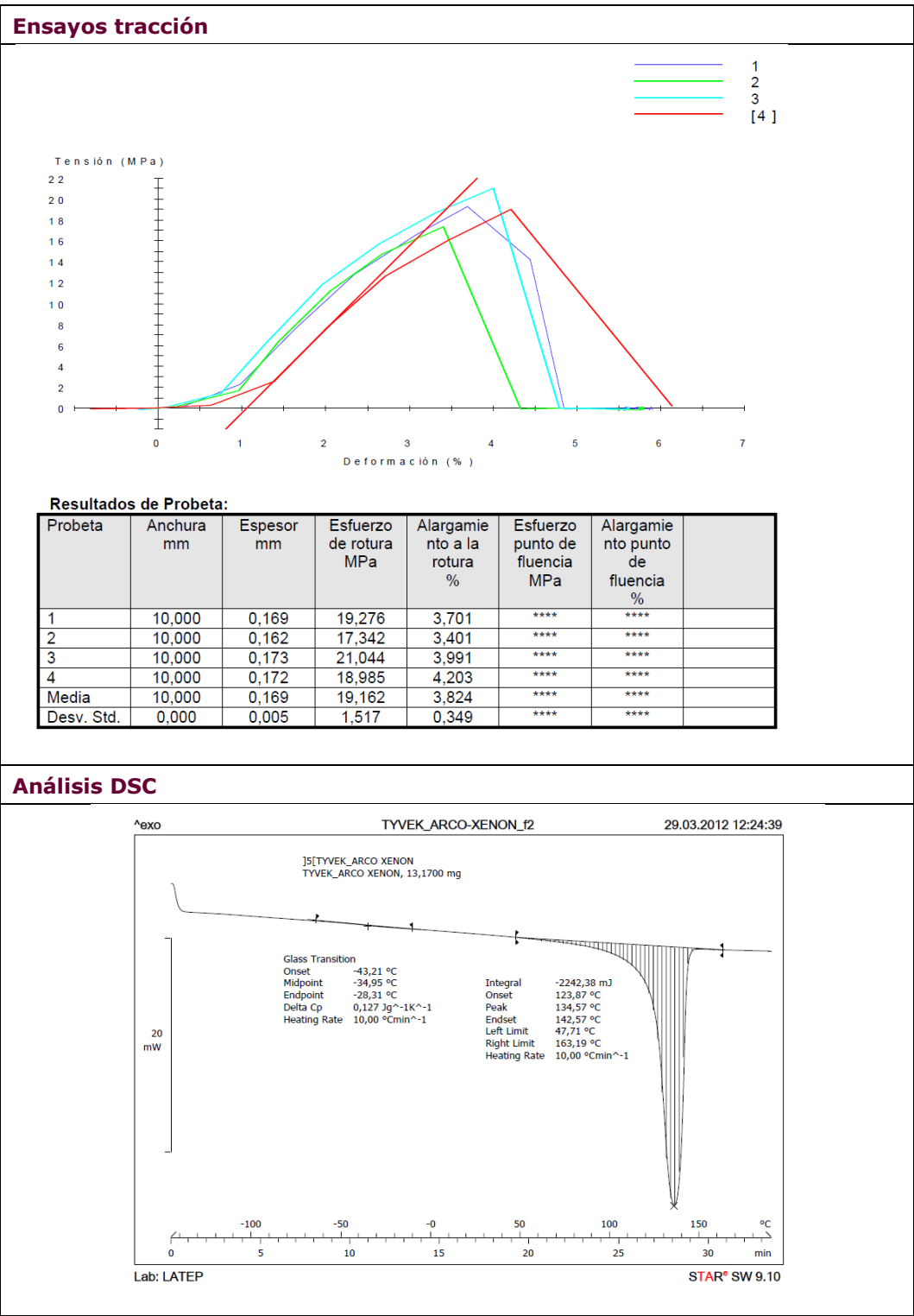
Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h

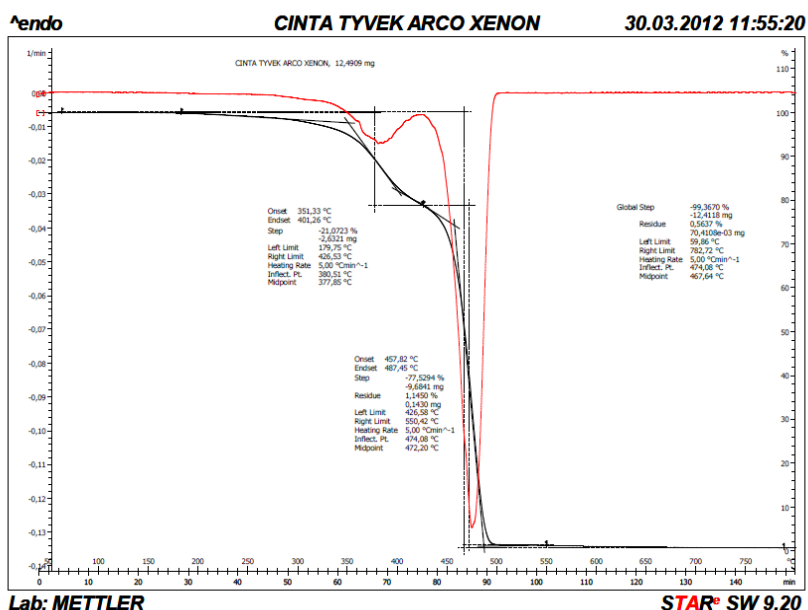
T/HR

Si

Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h</p>
ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Fotografías e Imágenes microscópicas (MEB)
	<div data-bbox="245 864 639 1160">  </div> <div data-bbox="268 1182 596 1205">CINTA TYVEK Material Envejecido: Imagen (ME)</div> <div data-bbox="667 896 1287 1137">  </div> <div data-bbox="788 1153 1118 1176">CINTA TYVEK Material Envejecido :Imágenes (MEB)</div> <div data-bbox="624 1238 1085 1592">  </div> <div data-bbox="564 1608 1157 1630">CINTA TYVEK Material Envejecido: Imagen (MEB) detalle de una fibra del soporte</div>
Resultados morfológicos	<p>En la imagen de ME se aprecia la adhesión de suciedad (polvo) y el levantamiento de la capa de adhesivo.</p> <p>En las imágenes MEB se corrobora que durante el envejecimiento el adhesivo se ha disgregado de su capa uniforme inicial, apareciendo huecos dónde se observan las fibras de HDPE del soporte.</p> <p>Se pueden apreciar los efectos del envejecimiento sobre la fibra del soporte: ruptura , fragilidad</p>

FTIR-ATR	
	
Resultados FTIR-ATR	Los espectros FTIR-ATR no presentan variaciones importantes con el envejecimiento.
Py-GC-MS	
Resultados Pyr-CG-MS	Los análisis de Pyr-CG-MS se han realizado sobre el adhesivo y el soporte



Análisis TGA**CONCLUSIONES****Valoración final de uso y estabilidad**

Material en el que la fragilidad, reticulación y endurecimiento aumenta con el envejecimiento frente a la radiación arco-Xenon debido a la estructura radicalica del adhesivo presente (polibutilacrilato).
El valor bajo de Tg provoca una adhesión mayor de suciedad y polvo en superficie

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES**Información en la Web**

http://www2.dupont.com/Tyvek_Construction/en_IE/products/accessories/tyvek_tape.html

http://www2.dupont.com/Tyvek_Construction/en_IE/assets/downloads/technical_data_sheets/tds_tyvek_tape.pdf

Consulta 08/03/2015

Distribuidores

<http://www.stem-museos.com/es/productos/consumible/cinta-de-tyvek-para-montajes>



<http://www.productosdeconservacion.com/index.php?opcion=2&verMas=1&id=542>

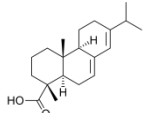
Consulta 08/03/2015

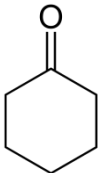
Tyvek (historia, propiedades, tratamientos)

	http://www2.dupont.com/Tyvek/en_US/products/about_pgs/history.html http://www2.dupont.com/Tyvek/en_US/products/product_properties.html http://www2.dupont.com/Tyvek/en_US/products/productstructure.html http://www2.dupont.com/Tyvek/en_US/products/structure_types.html http://www2.dupont.com/Tyvek/en_US/products/tyvek_styles/product_type.html http://www2.dupont.com/Tyvek_Weatherization/en_US/products/residential/resi_seam_tape.html http://www2.dupont.com/Tyvek_Weatherization/en_US/assets/downloads/tyvektape_msds.pdf http://www2.dupont.com/Tyvek/en_US/products/tyvek_styles/tyvek_styles.html http://www2.dupont.com/Tyvek/en_US/sales_support/conservation.html http://www2.dupont.com/Tyvek/en_US/sales_support/storage_handling.html http://www2.dupont.com/Tyvek/en_US/tech_info/test_results.html http://industrialpackaging.dupont.com/5techtips/index.html Consulta 08/03/2015
--	---

18.BEVA® FILM

BEVA® 371 Film	
	
TIPO DE MATERIAL: mezcla de polímeros. Película de adhesivo termofundible presentado entre dos láminas de papel: siliconado y de PET	

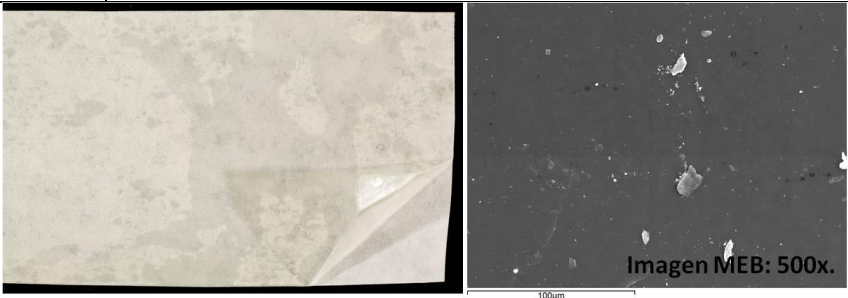
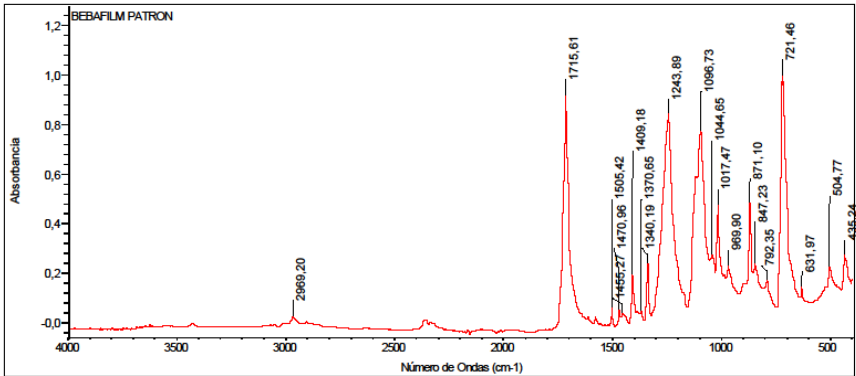
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material 1	Copolímero de etil vinil acetato (EVA)
Posición	mezcla
Grupo	Polivinílico
Tipo de polímero	Copolimero
Nombre polímeros	Etileno-acetato de vinilo
Acrónimos	EVA
Fórmula	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n \quad \left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_m$
Material 2	Cellolyn 121
Posición	mezcla
Grupo	ftalatos
Nombre polímeros	éster de ftalato de alcohol hidroabiético
Fórmula	 Ácido abiético
Proporciones	30% en peso en seco

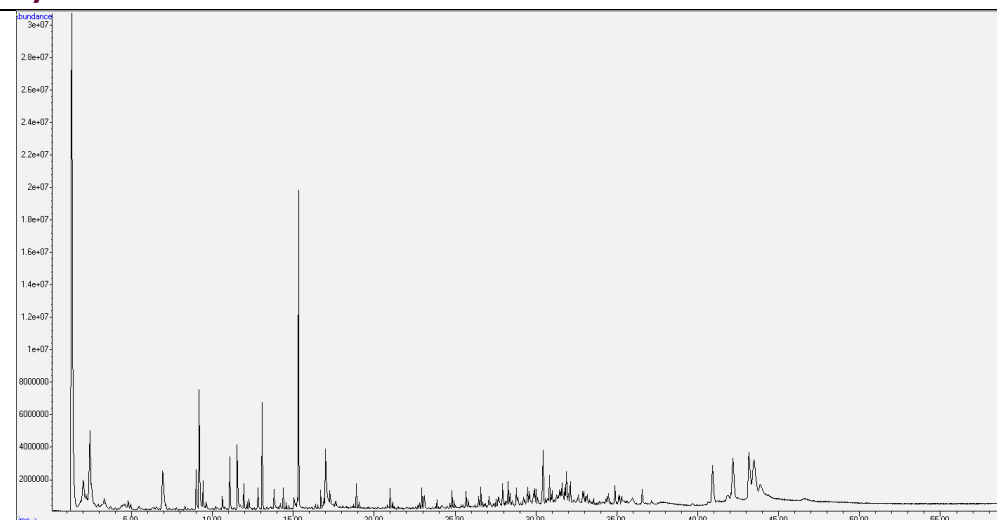
Material 3	Laropal k 80
Posición	mezcla
Grupo	Cetónica
Nombre polímeros 1 – 2- 3	Policiclohexanona
Fórmula	
Otros componentes	Parafina (mezcla de alcanos) Papel blanco siliconado. Terftalato de polietileno.

ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	Gustav Berger´s Original Formula (1970), en Europa se produce y distribuye por CTS) en 1970
Proveedor	CTS Kremer Pigmente GmbH & Co. KG Stem. Servicios técnicos y equipamientos para museos Productos de Conservación
Tipo de presentación	Lámina flexible. Adhesivo
Información sobre procesado	<p>BEVA 371 es una combinación de polímeros de alto y bajo peso molecular. Los de alto peso molecular (copolímero de etil vinil acetato) proporcionan resistencia estructural pero tienen una temperatura de reblandecimiento alta (88°C y 116). La resina de bajo peso molecular (policiclohexanona) disminuye el punto de reblandecimiento de la mezcla (75-85°C) y la viscosidad.</p> <p>La función del plastificante-agente adhesivo (éster de ftalato de alcohol hidroabiético) y la parafina además de ayudar a reducir el punto de reblandecimiento mejoran la humectación. La parafina disminuye la viscosidad se encarga de proteger a la mezcla de reticulación irreversible garantizando el carácter reversible de BEVA 371.</p> <p>Los films de PET y papel siliconado hacen funciones de soporte y cubierta del material</p>
Observaciones sobre presentación-procesado	Su capacidad adhesiva se activa con calor o disolventes apropiados, con los cuales es también reversible. Se comercializa en rollos de diferente espesor.

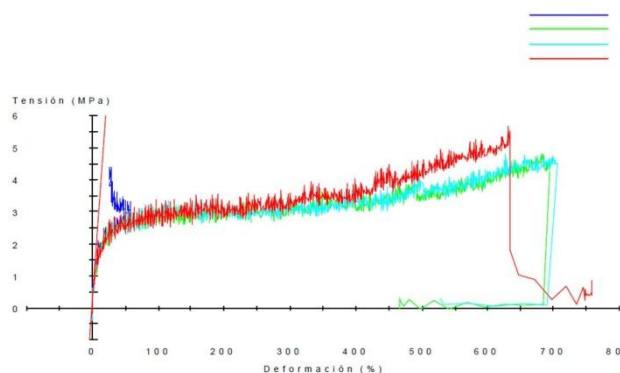
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material	
Tg min (°C)	-26.7
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	89 a 96
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	1 g/mL
Viscosidad	
Solubilidad	En tolueno, acetona, xileno, alcohol iso-propílico y etanol.
Color	Film transparente
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	-
pH max	
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	Buena estabilidad química
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>Película homogénea constituido por el producto <i>Gustav Berger´s O.F. ® 371 Film</i>. Exento de disolventes, especialmente apto para forraciones transparentes. Se presenta entre un papel blanco siliconado y una hoja de film poliéster transparente, lo que permite cortarlo y aplicarlo con precisión. No tiene capacidad adhesiva hasta la activación con calor o disolventes apropiados, con los cuales es también reversible.</p> <p>Se vende en rollos de 70cm de longitud (la anchura es optativa) dos espesores distintos. El más grueso se emplea en forraciones. El delgado para conservación-restauración de papel.</p> <p>www.conservationssupportsystems.com/system/.../Beva_Film_Instructions.pdf consulta:08/03/2015</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Utilizado ocasionalmente en obra grafica: adhesión en los bordes de tensión y montaje posterior.
Observaciones Prácticas en Patrimonio Documental	La adhesión en los bordes con papel japonés- introducción en cámara de humectación para posterior planchado por tensión. Se suele utilizar y aprovechar para el montaje sobre todo en obra grafica sobre bastidor.
Pintura y Policromía	Forraciones de soporte en pintura sobre tela, más recomendable para pequeños formatos, adhesión de bordes de tensión y parches en los lienzos.
Observaciones Prácticas en Pintura y Policromía	Una vez seleccionada la zona a adherir se corta el film a medida. Se debe retirar el papel blanco del <i>BEVA® Film 371</i> y se coloca el adhesivo en contacto directo con el tejido del segundo soporte que se quiere unir. Se activa el adhesivo mediante la aplicación de calor sobre el papel siliconado transparente y, una vez frío, se retira este segundo film dejando únicamente el adhesivo en el tejido. Después se coloca el tejido con el producto aplicado sobre la obra original y se aplica de nuevo calor para reactivarlo.
Escultura	Usos en reintegración cromática
Observaciones Prácticas en Escultura	Uso ocasional
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Material utilizado en trabajos de restauración.	
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	Debe ser almacenado en un lugar seco.
Impacto ambiental, reciclaje	
Uso de materiales alternativos	Como material alternativo y preferente en obra gráfica se utiliza Archibond®.
Observaciones sobre materiales alternativos	
Aplicaciones industriales	

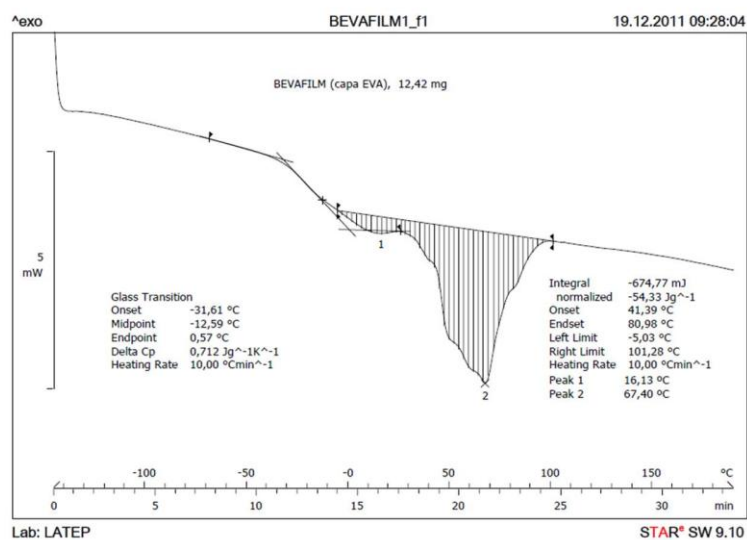
ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS															
Fecha adquisición material	Octubre 2010														
Inicio ensayos envejecimiento	Mayo 2009														
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO															
Morfológicos	Fotografía e imágenes microscópica (MEB).														
															
Resultados morfológico	Lámina de adhesivo termofundible entre una lámina de papel siliconado y otra de PET. Es transparente. En la imagen de MEB se pueden observar algunos depósitos de suciedad y polvo en superficie														
FTIR-ATR															
 <p> Jue Jul 07 15:12:42 2011 (GMT+02:00) BUSCAR PICOS: Espectro: BEBAFILM PATRON Región: 4000,00 400,00 Umbral absoluto: 0,018 Sensibilidad: 75 Lista de picos: </p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Posición</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>435,24</td><td>0,268</td></tr> <tr><td>504,77</td><td>0,221</td></tr> <tr><td>631,97</td><td>0,138</td></tr> <tr><td>721,46</td><td>0,994</td></tr> <tr><td>792,35</td><td>0,166</td></tr> <tr><td>847,23</td><td>0,232</td></tr> </tbody> </table>		Posición	Intensidad	435,24	0,268	504,77	0,221	631,97	0,138	721,46	0,994	792,35	0,166	847,23	0,232
Posición	Intensidad														
435,24	0,268														
504,77	0,221														
631,97	0,138														
721,46	0,994														
792,35	0,166														
847,23	0,232														
Resultados FTIR-ATR	Polietilen vinil acetato (EVA) + policiclohexanona														
Espectrocolorimetría	Si														
Resultados espectrocolor.	L=85.46 a= -1.1 b= 6.73														

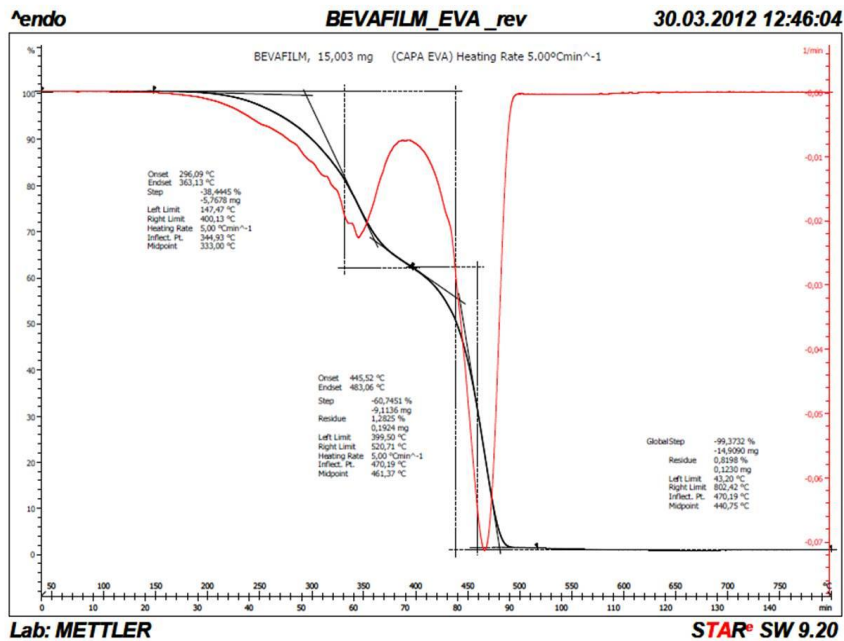
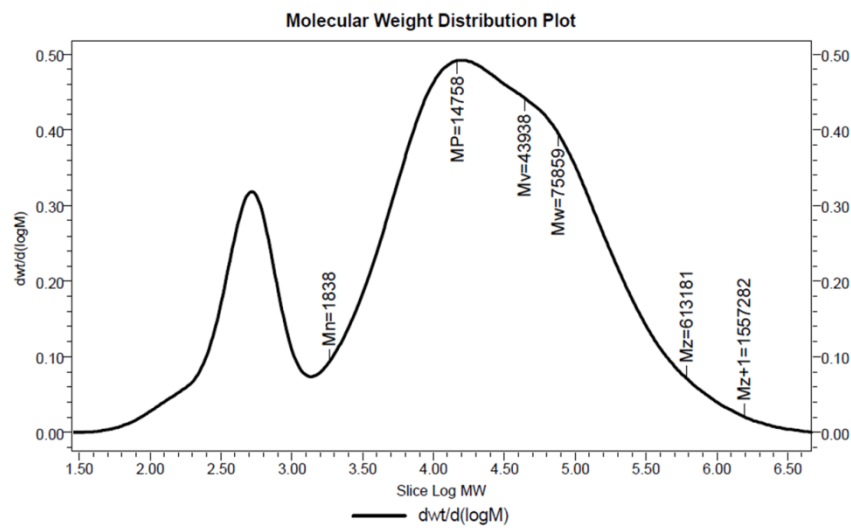
Py-GC-MS**Resultados Py-GC-MS**

Tiempo de retención (min)	Compuesto	MW	m/z
CONTRIBUCIÓN DE LEVA			
2.07	Ácido acético	60	32,43,60
2.517	1 hexeno	84	43,56,69,84
3.31	1 hepteno	98	32,41,56,70,98
3.39	heptano	100	43,71,100
9.41	1 deceno	140	29,41,55,70,83,87,140
9.63	decano	142	32,43,57,71,85,142
11.9	1 undeceno	154	29,41,55,69,83,97,154
12.14	undecano	156	43,57,71,85,156
14.3	1 dodeceno	168	41,55,69,83,97,111,168
14.57	dodecano	170	43,57,71,85,170
CONTRIBUCIÓN ESTER FTALATO DEL ALCOHOL HIDROABIETICO.CELLOLYN			
15.32	2,6,6 trimetil, 4 etil decidohex-2-en-1 ona	164	121,149,164
CONTRIBUCION POLICICLOHEXANONA			
13.06	2,7,7 trimetil biciclo (3.1.1) heptan 4 ona	152	68,83,95,109,137,152
CONTRIBUCIÓN DE FTALATOS			
23.01	Etil ftalato	193	57,71,85,149,177
27.95	Isobutil ester del acido ftálico	236	149
29.4	Etil isopropil ester del ácido ftálico	236	149, 32, 44
35.06	Butil fenil metil ester del ácido ftálico	312	149, 91, 206

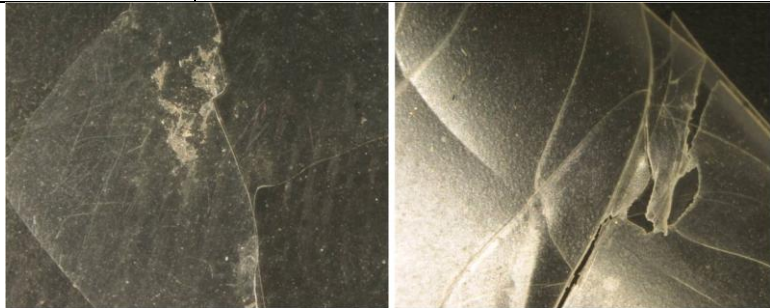
Ensayos tracción**Resultados ensayos tracción**

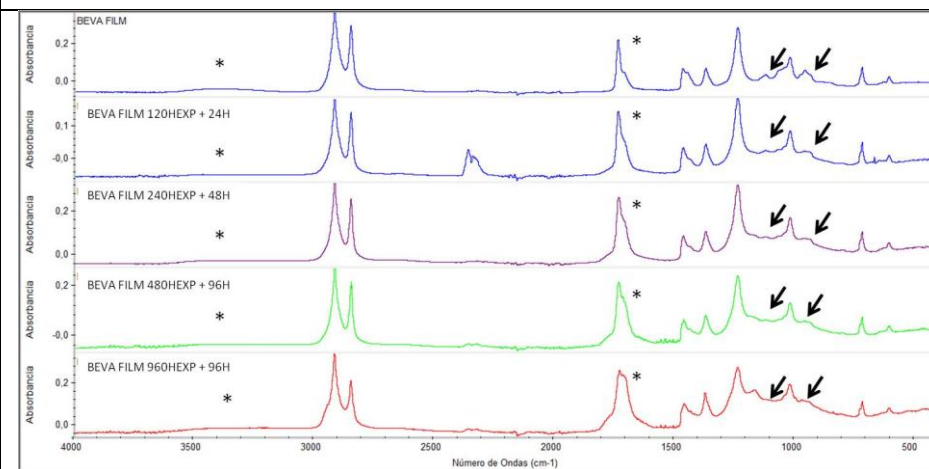
$\sigma_{rotura} = 4,47 \pm 0,05 \text{ MPa}$
 $\delta_{rotura} = 700,01 \pm 7,7 \%$
 Material con comportamiento elástico

Análisis DSC

Análisis TGA**GPC****GPCV Results**

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mv	K	alpha	Mn visc	Intrinsic Viscosity	Polydispersity	Mz+1 (Daltons)
1	BEVAFILM	1838	75859	14758	613181	43938	0.000560	0.61	2653	0.200	41.27	1557282

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación Arc-Xenon	Si
Condiciones Arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h</p>
T/HR	Si
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h. ; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T:23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h</p>
Observaciones a los ensayos	El material se ha envejecido sin las láminas que lo cubren y soportan (papel siliconado y PET).
ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	Fotografías
	
Resultados morfológicos	Variación morfológica. En las fotografías se observa un aumento de fragilidad y ruptura de la lámina.

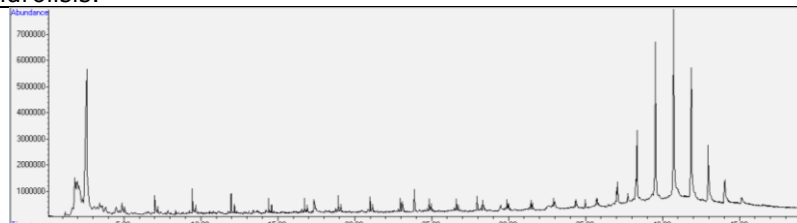
FTIR-ATR**Resultados
FTIR-ATR**

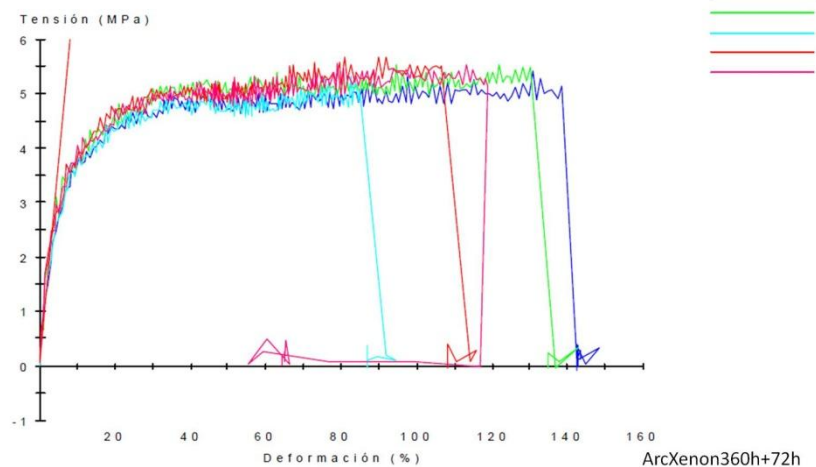
Aparecen variaciones en los espectros FTIR:

*: Aumento en las bandas carbonilo y OH, lo que indica la aparición de productos de degradación, como ácidos

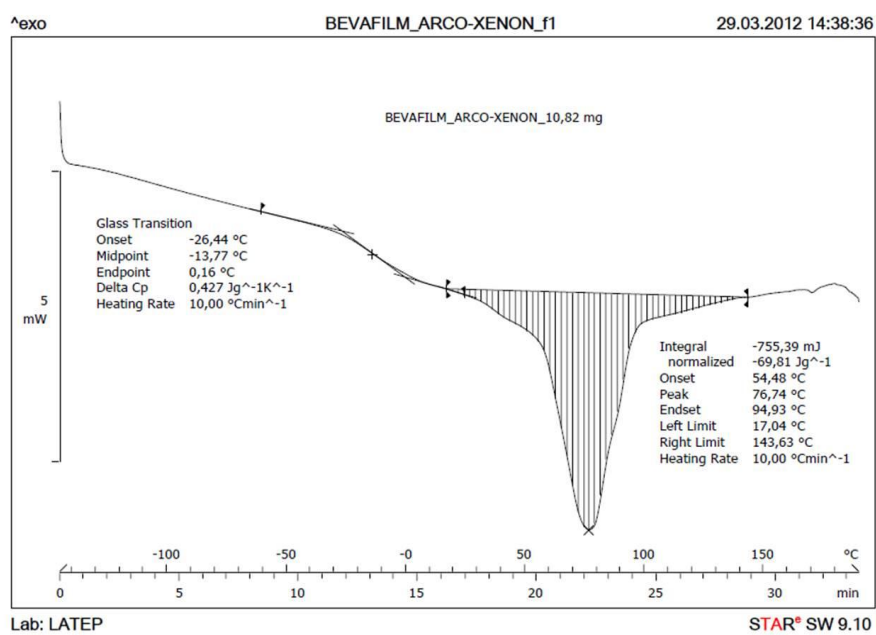
↘: Disminución de las bandas que corresponden al grupo ester, lo que indica una ruptura de cadenas.

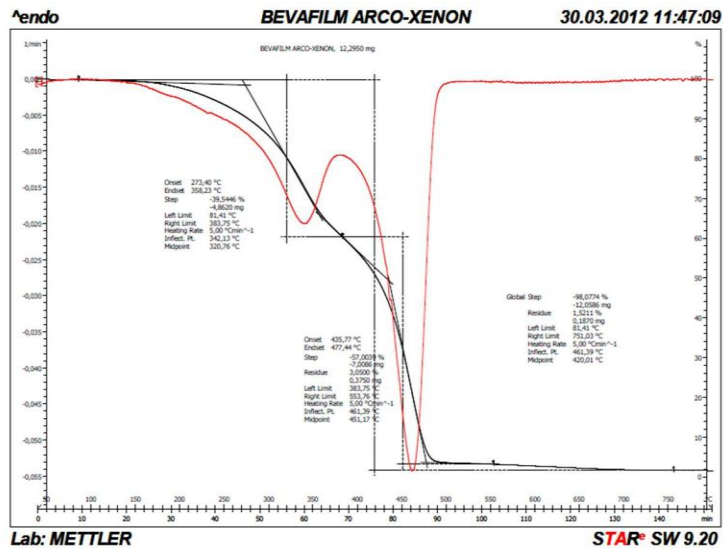
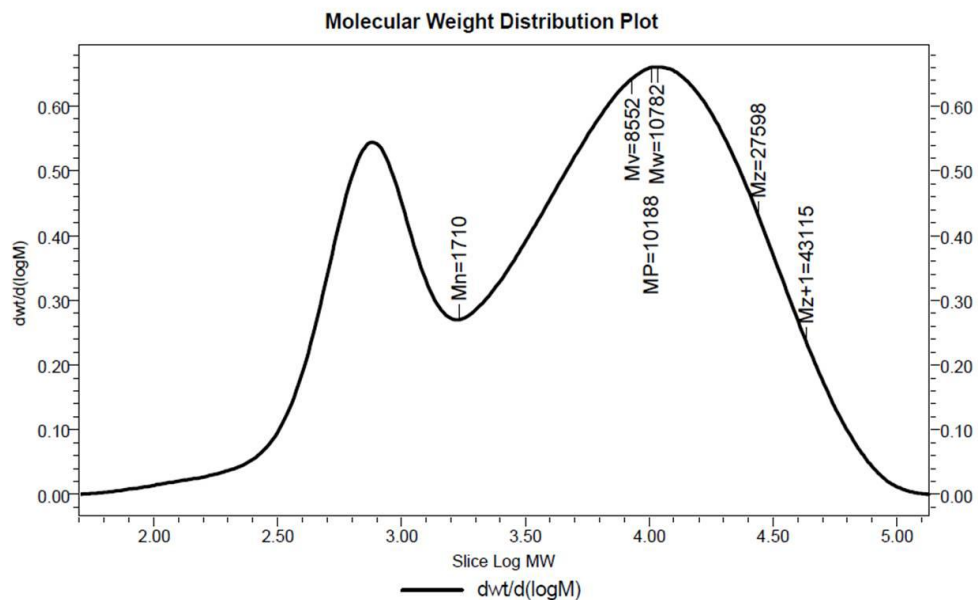
Es posible que el material haya sufrido una degradación por hidrólisis.

Py-GC-MS

Ensayos tracción**Resultados ensayos tracción**

$\sigma_{rotura} = 5,26 \pm 0,20 \text{ MPa}$
 $\delta_{rotura} = 115,7 \pm 20,8\%$

Análisis DSC

Análisis TGA**GPC****GPCV Results**

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mv	K	alpha	Mn visc	Intrinsic Viscosity	Polydispersity	Mz+1 (Daltons)
1	BEVAFILM ENVEJECIDO	1710	10782	10188	27598	8552	0.000234	0.66	1049	0.088	6.30	43115

CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	<p>Facilidad de aplicación. La cantidad de adhesivo aplicada es mínima. Con la reactivación térmica se evita la utilización de disolventes tóxicos. Por su transparencia se utiliza en entelados traslúcidos. Buena adhesión con gran variedad de materiales, tales como tejidos naturales o sintéticos (lino, poliéster, gasa, etc.), y tejidos no tejidos (Remay®, Hollytex®, etc.).</p>

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	<p>http://ge-iic.com/index.php?option=com_fichast&Itemid=83&tasko=viewIso&task=view&id=2 Consulta 08/03/15</p> <p>http://www.productosdeconservacion.com/?opcion=2,1&page1=2 Consulta 08/03/15</p> <p>http://www.stem-museos.com/es/productos/adhesivos-medios-y-resinas/beva-film Consulta 08/03/15</p> <p>http://talasonline.com/photos/instructions/Beva_film_basic_inst.pdf Consulta 08/03/15</p> <p>http://cool.conservation-us.org/byform/mailling-lists/cdl/results.html?cref=http%3A%2F%2Fcool.conservation-us.org%2Fcse%2Fcdl-cse.xml&q=BEVA+FILM&cof=FORID%3A9#915 Consulta 08/03/15 Laropal K-80 – Cellolyn-21/121</p> <p>http://cool.conservation-us.org/byform/mailling-lists/cdl/2008/0168.html Consulta 08/03/15</p> <p>http://www.rigatino.com/2008/03/beva-371-en-peligro-de-extincin.html Consulta 08/03/15</p> <p>http://www.eastman.com/Brands/Cellolyn/Pages/overview.aspx Consulta 08/03/15</p> <p>http://talasonline.com/photos/msds/Beva_371_solution.pdf Consulta 08/03/15</p> <p>http://aata.getty.edu/NPS/ Consulta 08/03/15</p>

19. MARVELSEAL® 370

MARVELSEAL® 370	
	
TIPO DE MATERIAL	Material multicapa
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
<u>Material 1</u>	
Posición	Cara mate
Grupo	Vinílicos
Tipo de polímero	copolímero
Nombre polímeros	Polietileno vinil acetato
Acrónimos	EVA
Fórmula	$\left[\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—} \quad \text{CH—} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C=O} \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
<u>Material 2</u>	
Posición	Cara brillante
Grupo	Poliamidas
Tipo de polímero	homopolímero
Nombre polímeros	poliamida
Acrónimos	PA 6.6
Fórmula	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ \text{—C—} \quad \text{N—} \end{array} \right]$
<u>Otros componentes</u>	Aluminio y un polímero intermedio no identificado

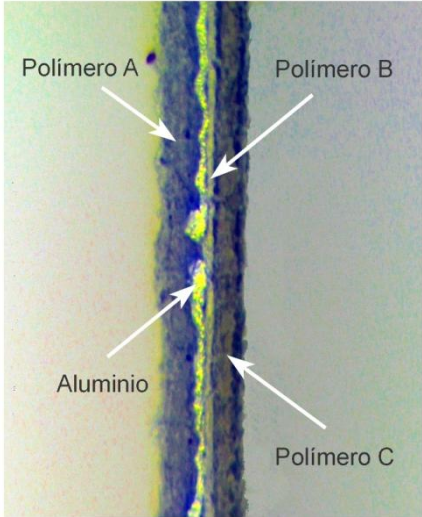
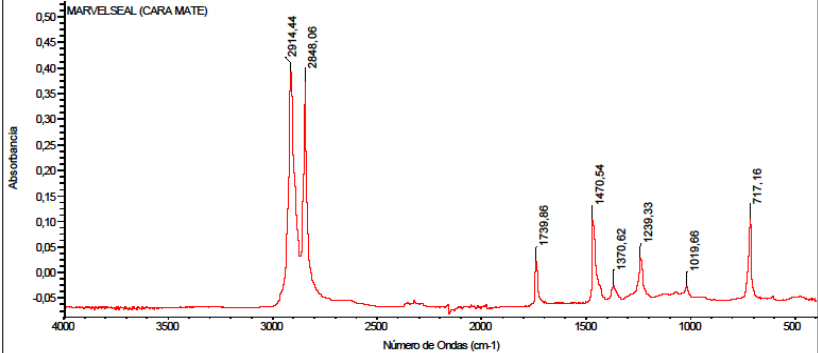
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	James Dawson Enterprises
Proveedor	Stem Museos, University Products
Tipo de presentación	Lámina multicapa flexible.
Observaciones sobre presentación-procesado	Se presenta en rollos de 5mm de espesor y longitud variable. Existen otros productos de la marca registrada Marvelseal dónde varia su composición

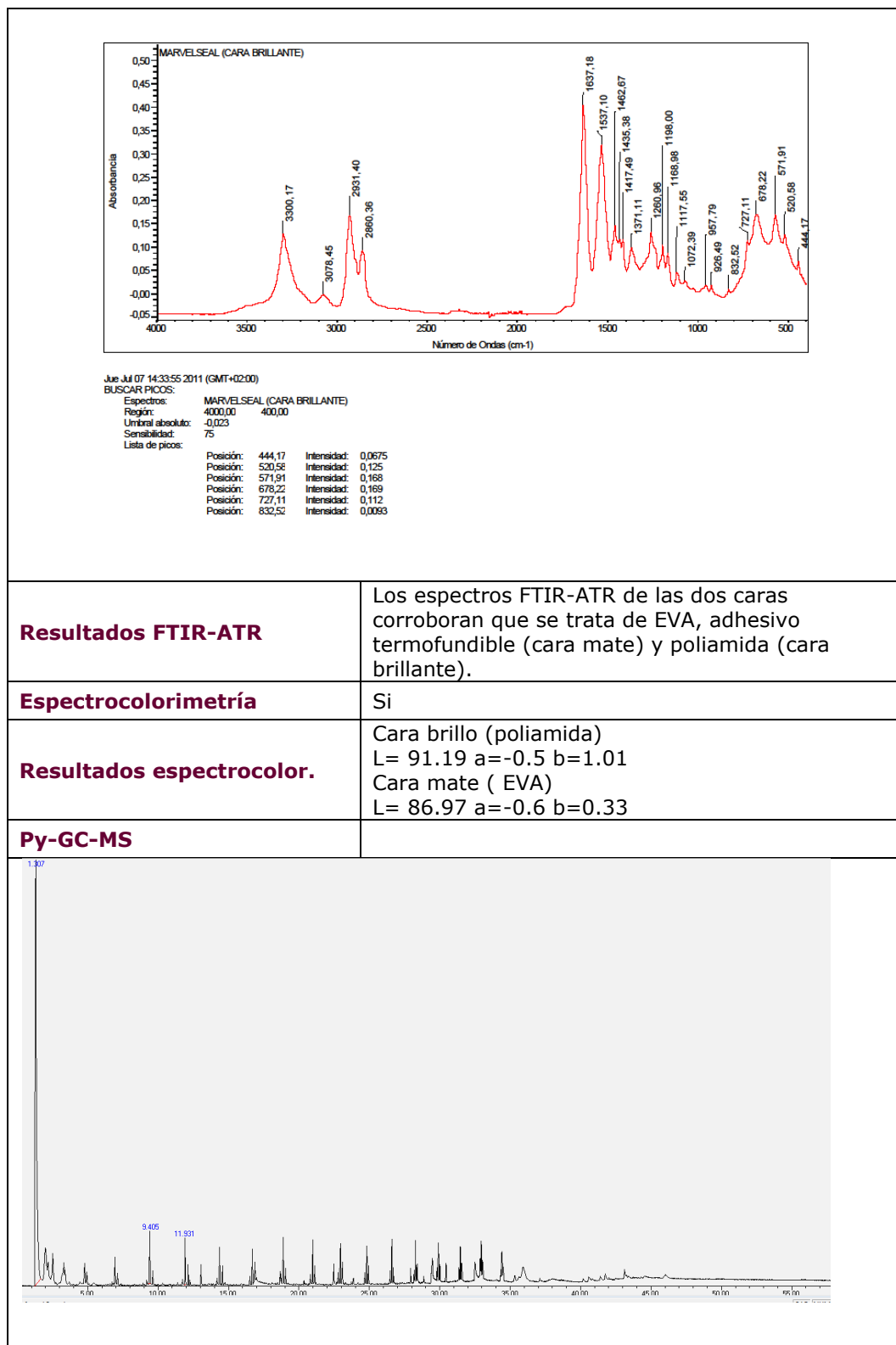
CARACTERISTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	Cara mate (EVA). Adhesivo termofundible
Tg min (°C)	-26.7
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	89-96
Pf max (°C)	
Material 2	Cara brillante (poliamida)
Tg min (°C)	50
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	255
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	-
Viscosidad	-
Solubilidad	-
Índice de refracción [n]	-
Color	Gris brillante (alumninio)
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	-
pH max	
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	<p>Resiste a la transmisión de vapor de agua y otros gases atmosféricos. Es un material flexible, económico y fácil de fabricar, que se utiliza para un control pasivo de la humedad en bolsas o cajas de almacenamiento o transporte.</p> <p>Ideal para forrar contenedores de transporte, expositores o estanterías, con el propósito de disminuir la descarga gaseosa de las superficies de madera expuestas. Este film también se utiliza para cerrar paquetes herméticamente o para crear ambientes bajos en oxígeno y tratar infestaciones de insectos.</p> <p>Es resistente a las perforaciones.</p> <p>http://www.stem-museos.com/es/productos/films-tejidos-y-soportes/marvelseal-360 consulta 09/03/2015</p> <p>http://www.universityproducts.com/cart.php?m=product_list&c=1187</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Arqueología, Etnología y Artes Decorativas	Film barrera y forraciones de cajas contenedores de transporte y expositores para evitar la emisión de COV's y que se dañe la obra
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Film barrera y forraciones de cajas contenedores de transporte y expositores para evitar la emisión de COV's y que se dañe la obra
Pintura y Policromía	Film barrera y forraciones de cajas contenedores de transporte y expositores para evitar la emisión de COV's y que se dañe la obra
Escultura	Film barrera y forraciones de cajas contenedores de transporte y expositores para evitar la emisión de COV's y que se dañe la obra

CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Material de barrera	<p>Film barrera para forraciones de cajas contenedores de transporte y expositores para evitar la emisión de COV's y que se dañe la obra.</p> <p>Evita la transmisión de vapor de agua y otros gases atmosféricos</p>
Observaciones prácticas sobre materiales de barrera	Otra utilidad del Marvelseal® es crear ambientes bajos en oxígeno (cerrando paquetes herméticamente) y así tratar infestaciones de insectos.
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	Para el sellado se recomienda el uso a una T de 175-200°C
Impacto ambiental, reciclaje	-
Aplicaciones industriales	Industria militar

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS															
Fecha adquisición material	Mayo 2009														
Inicio ensayos envejecimiento	Material no envejecido														
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO															
Morfológicos															
															
Resultados morfológico	Imagen obtenida por ME donde se observa la capa de aluminio y los tres polímeros (A: poliamida y B: EVA)														
FTIR-ATR															
 <p> Jue Jul 07 14:35:05 2011 (GMT+0200) BUSCAR PÍCOS: MARVELSEAL (CARA MATE) Región: 4000,00 400,00 Umbral absoluto: -0,045 Sensibilidad: 75 Lista de picos: </p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Posición</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>717,16</td> <td>0,103</td> </tr> <tr> <td>1019,66</td> <td>-0,0289</td> </tr> <tr> <td>1239,33</td> <td>0,0271</td> </tr> <tr> <td>1370,62</td> <td>-0,0272</td> </tr> <tr> <td>1470,54</td> <td>0,106</td> </tr> <tr> <td>1739,86</td> <td>0,0196</td> </tr> </tbody> </table>		Posición	Intensidad	717,16	0,103	1019,66	-0,0289	1239,33	0,0271	1370,62	-0,0272	1470,54	0,106	1739,86	0,0196
Posición	Intensidad														
717,16	0,103														
1019,66	-0,0289														
1239,33	0,0271														
1370,62	-0,0272														
1470,54	0,106														
1739,86	0,0196														




ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO
Material no envejecido

CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	Material no envejecido

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	http://packagingmaterial.jamesdawson.com/item/film-barriers/marvelseal-360-barrier-material/360 Consulta 09/03/2015
	http://www.preservationequipment.com/store/products/conservation-materials/other-materials/marvelseal Consulta 09/03/2015
	http://www.universityproducts.com/cart.php?m=product_list&c=1187 Consulta 09/03/2015
	http://www.gaylord.com/Preservation/Conservation-Supplies/Wrapping%2C-Lining-%26-Support-Materials/Marvelseal%26%23174%3B-360-Barrier-Film-%2850-ft-%29/p/M3650 Consulta 09/03/2015
	http://cameo.mfa.org/wiki/Marvelseal_360 Consulta 09/03/2015
	 Consulta 09/03/2015

20. FOREX®


FOREX®	
	
TIPO DE MATERIAL	Simple espumado
COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
<u>Material 1</u>	
Grupo	Polivinílicos
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre polímeros 1 – 2- 3	Policloruro de vinilo
Acrónimos 1-2-3	PVC
Fórmula	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
<u>Otros componentes</u>	Aditivos: ftalatos

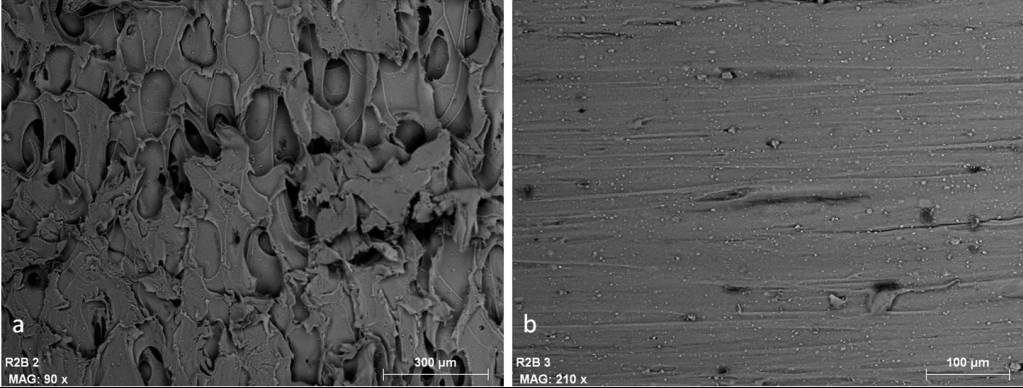
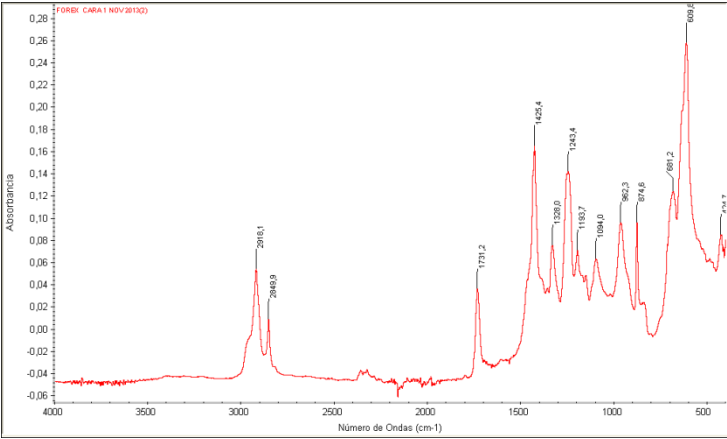
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	3A Composites
Proveedor	Clorofila, arteplástica, manuplas.
Sinónimos y términos relacionados	Soporte vinílico. PVC, Sintra®
Tipo de presentación	Material compacto espumado
Información sobre procesado	Plancha extrusionada rígida de PVC expandido
Observaciones sobre presentación-procesado	Se presenta en planchas de diferentes tamaños, espesores (de 1 a 19mm), colores y con lamina de protección o sin ella. El material estudiado es blanco y sin lámina de protección.

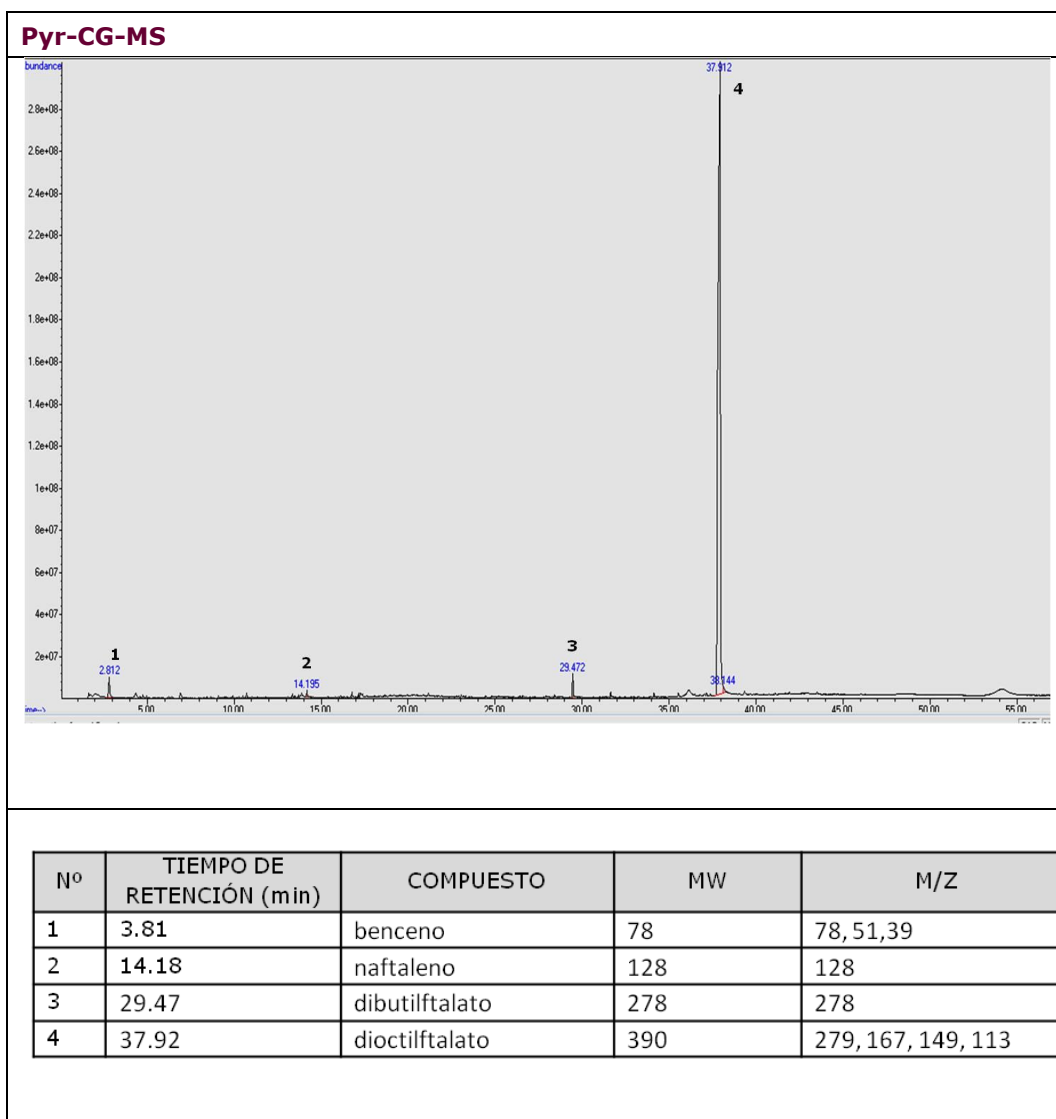
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Material 1	
Tg min (°C)	80
Tg max (°C)	
Pf min (°C)	205
Pf max (°C)	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	1.1-1.3g/m³
Color	Blanco
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	-
pH max	
Compatibilidad con otros materiales	
Grado de estabilidad	

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
Información comercial	http://www.display.3acomposites.com/es/productos/forex/caracteristicas.html consulta: 09/03/2015

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Soporte de fotografías en montaje de las mismas

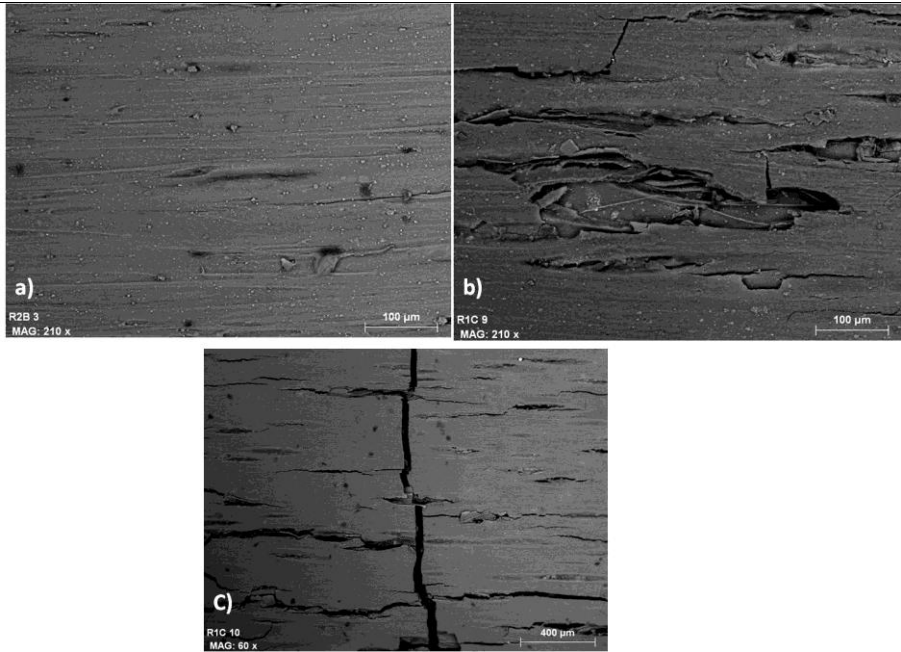
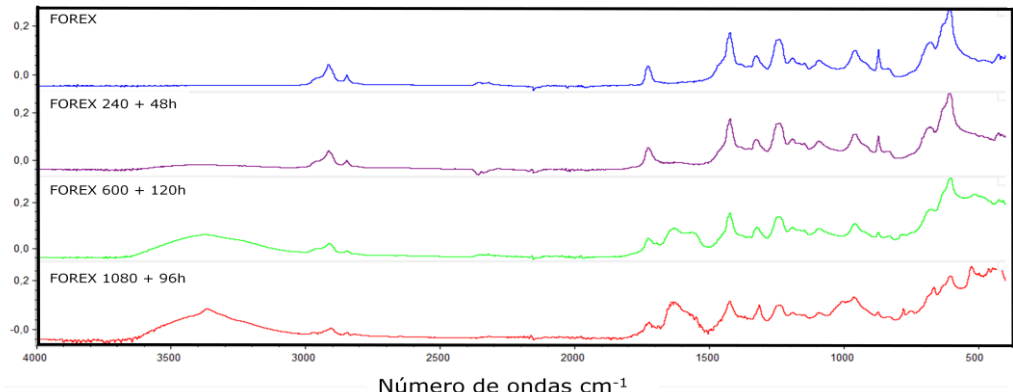
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Material de barrera	Aislante eléctrico y de humedad.
CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	Deben almacenarse en un lugar seco y en posición horizontal a una temperatura aproximada de 20°C. Los paneles empaquetados no deben almacenarse a la intemperie (riesgo de deformación debido al calor del sol) No deben colocarse los palés uno encima de otro Los paneles deben guardarse en su embalaje original hasta su uso y cerrarse con cuidado
Impacto ambiental, reciclaje	
Aplicaciones industriales	Artes gráficas, muebles (exterior e interior)

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Noviembre 2013
Inicio ensayos envejecimiento	Febrero 2014
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
 <p>Figure 1: SEM images of the material. (a) Internal cellular structure at 90x magnification. (b) Smooth external surface at 210x magnification.</p>	
Resultados morfológicos	
Material espumado con acabado liso en la superficie. Imágenes BSE obtenidas por MEB, (a) interior: dónde se observan la estructura celular del material obteniéndose así un material ligero y aislante, (b) exterior: se observa el acabado liso	
FTIR-ATR	
 <p>Figure 2: FTIR-ATR spectrum of the material. The spectrum shows characteristic peaks for PVC and its plasticizer.</p>	
Resultados FTIR-ATR	El espectro FTIR-ATR muestra que se trata de PVC y la banda del grupo C=O (1731) corresponde con el plastificante presente



ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación arc-Xenon	Si
Condiciones arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h</p>

ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
	
A simple vista se observa una gran variación cromática del material envejecido (arcoXenon). Amarilleamiento.	

 <p>Imágenes BSE de MEB: a) acabado liso del material sin envejecer, b) y c) grietas y deterioro del acabado liso del material envejecido</p>	
<p>FTIR-ATR</p> 	
<p>Resultados FTIR-ATR</p>	<p>Los análisis del material envejecido se realizan por la cara externa (expuesta a la radiación arcoxenon) y por la cara interna (parte no expuesta).</p> <p>Comparando los espectros FTIR-ATR se observan diferencias que corresponden con el exudado de plastificante, eliminación de HCl y formación de dobles enlaces. Reacciones de fotooxidación y fotodegradación</p>

CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	El PVC es un material sensible a la degradación dando lugar a reacciones de oxidación y fotodegradación que se traducen en un amarilleamiento y pérdida de propiedades mecánicas del material.

FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	http://www.display.3acomposites.com/es/productos/forex/caracteristicas.html consultado 09/03/2015 http://www.fotodalia.com/precios-y-opciones/opciones/forex/ consultado 09/03/2015

21. CARTON PLUMA CON NUCLEO DE PS.FOMECOR®

CARTÓN PLUMA FOMECOR®		
		
TIPO DE MATERIAL: Compuesto		

COMPOSICIÓN QUÍMICA IDENTIFICADA	
Material 1	Espuma
Posición	Núcleo
Tipo de polímero	Homopolímero
Nombre monómero	Estireno
Acrónimo	PS
Fórmula	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
Material 2	Cartón
Posición	Dos caras externas
Tipo de polímero	Celulosa

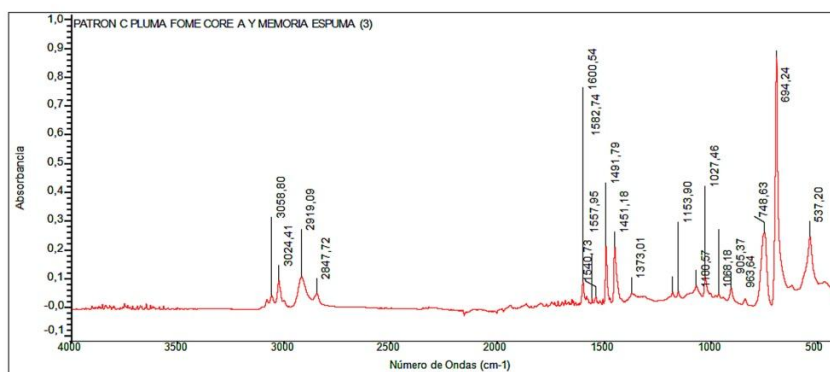
ASPECTO Y FABRICACIÓN	
Fabricante	3A Composites
Proveedor	Productos de Conservación Arte y memoria
Sinónimos y términos relacionados	Fome Cor acid free FomeCor (sp); Foam Cor (sp); Foam-Cor (sp); mounting board; polystyrene core board; Foamboard (CAMEO)
Tipo de presentación	Tablero rígido y ligero en estructura de sándwich: cartón-espuma-cartón.
Lámina rígida	Sí

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	
PROPIEDADES FÍSICAS (PS)	
Tg (°C)	---
Pf (°C)	240
Densidad	1.04g/cm ³
Color	Blanco
PROPIEDADES QUÍMICAS	
pH min	No aplicable
pH max	
Estabilidad	---
Compatibilidad con otros materiales	---
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS GENERALES	
<u>Información comercial</u>	<p>Fome-Cor® es un material tipo sándwich de papel libre de ácido y espuma de poliestireno, diseñado especialmente para la restauración y conservación. Este papel está colocado a cada lado de la espuma de poliestireno y está hecho de pulpa químicamente tratada, con tampón alcalino, para mantener la estabilidad del pH. La espuma da rigidez al panel y tampoco contiene ácidos.</p> <p>La superficie del papel es suave, sin texturas ni costuras, ideal para el montaje y la protección posterior de cuadros y para protección durante el traslado.</p> <p>Fome-Cor®.está constituido por un núcleo de espuma de poliestireno inerte, exenta de CFC y libre de ácidos. Laminado a ambos lados con papel. Es un material ligero, rígido, resistente a deformaciones y fácil de cortar.</p> <p>www.arteymemoria.com/download/A&M_Cartones.pdf</p> <p>Consulta:09/03/2015</p>

APLICACIONES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	
Patrimonio Documental (Bibliográfico, Fotográfico y Obra Gráfica)	Montajes de abanicos y de sigilografía, maquetas de exposición: páginas de manuscritos e impresos.
Observaciones Prácticas en Patrimonio Documental	Contacto directo con la obra. Uso no definitivo
Pintura y Policromía	<p>En pintura sobre lienzo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Como trasera para cuadros, ya que protege de daños por manipulaciones incorrectas y vibraciones en traslados, evita la acumulación de polvo y suciedad en el reverso y en zonas internas del bastidor, sirve de protección frente a agentes físicos, tanto mecánicos como ambientales, mitigando las variaciones de humedad y temperatura, y, por su ligereza, no aporta casi peso a la obra. <p>Se puede recortar esta protección del reverso en los ángulos, con el fin de poder manipular las cuñas o los sistemas de tensado. En este caso, las zonas recortadas pueden cubrirse con piezas de tamaño similar realizadas en materiales tipo Melinex® o Mylar®, fijados con cinta de doble cara calidad Museo al cartón por la cara externa.</p> <p>En pintura de caballete:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Uso como bandeja para el movimiento de obra de pequeño formato cuando presenta fragilidad o durante tratamientos en los que se precisa trabajar sin el bastidor.
CONSERVACIÓN PREVENTIVA: ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y EXPOSICIÓN	
Protectores	Estuches y carpetas de protección para transporte, soportes rígidos para montaje de carteles y fotografías, soportes para exposiciones.
Observaciones prácticas sobre protectores	Corte limpio de forma sencilla.
Amortiguadores de condiciones ambientales: antitérmicos, antihumedad, antirradiaciones...	Amortiguador de golpes durante traslados de obra.

CARACTERÍSTICAS DE EMPLEO Y OTRAS APLICACIONES	
Almacenamiento – riesgos de manipulación - seguridad	<p>Peligros químicos: La sustancia se descompone al calentarla intensamente por encima de 300°C, produciendo humos tóxicos, incluyendo estireno y monóxido de carbono. La sustancia se descompone al arder, produciendo humos irritantes. Reacciona con oxidantes fuertes.</p> <p>Limites de exposición: TLV no establecido.</p> <p>Deterioro por exposición a radiación UV.</p>
Aplicaciones industriales	Cartelería, montajes fotográficos, expositores publicitarios, maquetas.

ANÁLISIS Y ESTUDIOS REALIZADOS	
Fecha adquisición material	Noviembre de 2010
Fecha de inicio análisis	Noviembre de 2010
ANÁLISIS PREVIOS AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
 <p>Imagen aumentada del corte transversal</p>	
Resultados morfológico	Núcleo interno espumado de celda cerrada

FTIR-ATR

Jue Jul 07 13:38:04 2011 (GMT+02:00)
 Espectros: PATRON C PLUMA FOME CORE A Y MEMORIA ESPUMA (3)
 Región: 4000,00 400,00
 Umbral absoluto: 0,031
 Sensibilidad: 74
 Lista de bandas:

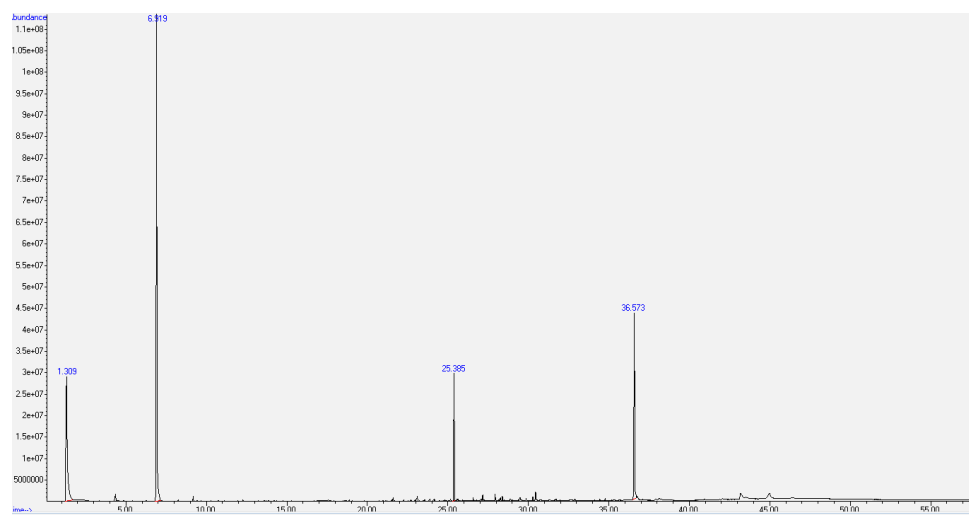
Posición: 537,20	Intensidad: 0,245	Posición: 1068,18	Intensidad: 0,0741	Posición: 1540,73	Intensidad: 0,0376
Posición: 694,24	Intensidad: 0,873	Posición: 1153,90	Intensidad: 0,0546	Posición: 1557,95	Intensidad: 0,0324
Posición: 748,63	Intensidad: 0,260	Posición: 1180,57	Intensidad: 0,0509	Posición: 1582,74	Intensidad: 0,0385
Posición: 905,37	Intensidad: 0,0651	Posición: 1373,01	Intensidad: 0,0478	Posición: 1600,54	Intensidad: 0,0876
Posición: 963,64	Intensidad: 0,0439	Posición: 1451,18	Intensidad: 0,212	Posición: 2847,72	Intensidad: 0,0474
Posición: 1027,46	Intensidad: 0,106	Posición: 1491,79	Intensidad: 0,216	Posición: 2919,09	Intensidad: 0,104
				Posición: 3024,41	Intensidad: 0,0927
				Posición: 3058,80	Intensidad: 0,0412

Resultados FTIR-ATR

Poli(estireno)

Espectrocolorimetría

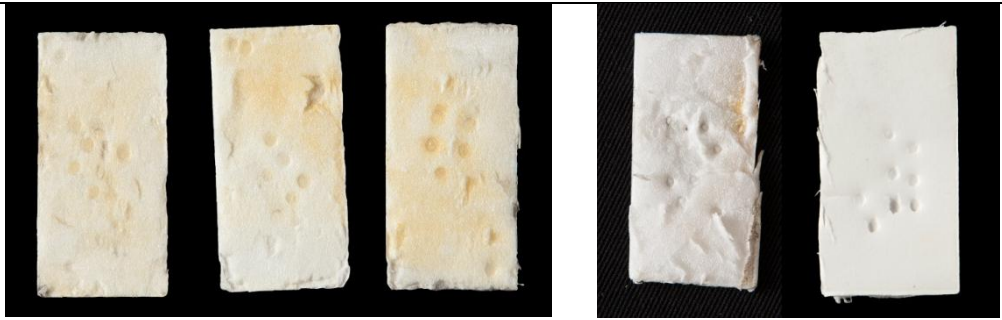
L=93.88 a= 0.66 b=4.64 E=94.01

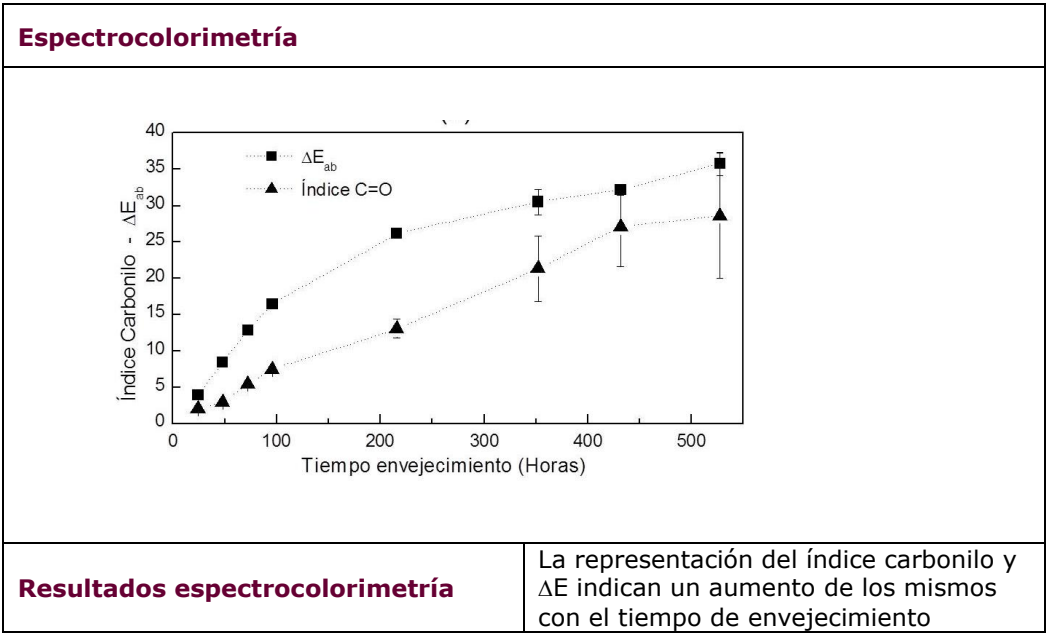
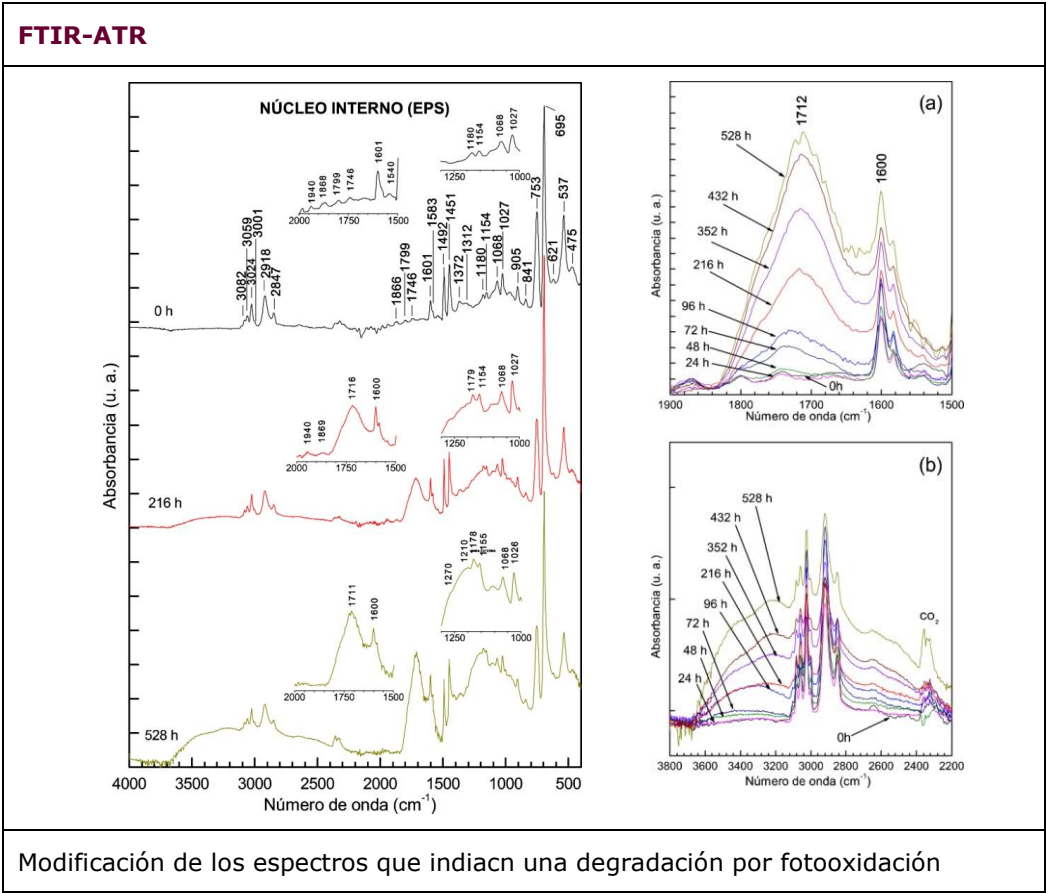
Pyr-CG-MS

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO	
Radiación Arc-Xenon	Sí
Condiciones Arc-Xenon	<p>Equipo: Cámara Arco-Xenon SUNTEST XLS+.</p> <p>Normativa: Norma ISO 4892-2 ("Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio: Lámparas de arco de xenón.").</p> <p>Condiciones de trabajo: $\lambda \geq 295\text{nm}$. Radiación: 765 W/m², con control de temperatura (BST), T max=45°C. Filtro ventana (3mm de espesor) para simular exposición en el interior de museos.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Cuatro ciclos de envejecimiento acumulativos. Horas totales de exposición: 1800h ; Horas totales de oscuridad: 240h.</p>

T/HR	Sí
Condiciones T/HR	<p>Equipo: Cámara HERAEUS HC2020.</p> <p>Normativa: Norma ISO 9142:2003 ("Guide to the selection of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints").</p> <p>Condiciones de trabajo: Ciclo de envejecimiento: HR: 90% y T:23°C, durante 24h; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. HR: 90% y T:23°C durante 72h.; HR: 30% y T:55°C, durante 24h. Acondicionamiento de muestras antes y después de cada ciclo: HR: 50% y T: 23°C durante 24h.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Diez ciclos de envejecimiento. Horas totales: 1680h.</p>
T	Sí
Condiciones T	<p>Equipo: Estufa de desecación P SELECTA.</p> <p>Condiciones de trabajo: T constante de 60°C.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Horas totales: 1968h.</p>

Radiación UV	Sí
Condiciones UV	<p>Equipo: Prototipo de cámara envejecimiento UV fabricada bajo la norma UNE 53-104-86; equipado con un carrusel de 4 tubos fluorescentes Ultraviolet-B TI 40W/12RS (Philips).</p> <p>Condiciones de trabajo: Distribución espectral de energía de los tubos fluorescentes: dentro del intervalo 260 - 390 nm. Máximo de emisión de 0,80W a 317 nm. Radiación incidente sobre la muestra de 0,081 W/m² medida a 340 nm a una distancia de 10cm.</p> <p>Protocolo de envejecimiento: Horas totales de radiación: 1848h.</p>
Observaciones a los ensayos	Los ensayos de envejecimiento se realizan sobre el núcleo espumado y sobre la cara externa

ANÁLISIS POSTERIORES AL ENVEJECIMIENTO	
Morfológicos	
	
Arc-Xenon	y HT
Resultados morfológicos	
Se observa un ligero amarilleamiento acompañado de pérdida de material. En las imágenes se aprecia la huella de la punta ATR.	



CONCLUSIONES	
Valoración final de uso y estabilidad	El amarilleamiento observado también está relacionado con la presencia de grupos vinilo y dobles enlaces conjugados, debidos a los importantes cambios químicos que experimenta el poliestireno al ser sometido a envejecimiento bajo la acción de la radiación
FUENTES DE INFORMACIÓN ADICIONALES	
Información en la Web	http://www.productosdeconservacion.com/index.php?opcion=2&verMas=1&id=563 Consulta 09/03/2015 http://www.arteymemoria.com/download/A&M_Cartones.pdf Consulta 09/03/2015 http://www.graphicdisplayusa.com/acid-free/substrate/ Consulta 09/03/2015 http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1001a1100/nspn1043.pdf Consulta 09/03/2015 http://www.fomecor.com/ Consulta 09/03/2015 http://aata.getty.edu/NPS/ Consulta 09/03/2015 http://cameo.mfa.org/materials/record.asp?key=2170&subkey=3831&Search=Search& Consulta 09/03/2015 http://cool.conservation-us.org/jaic Consulta 09/03/2015

ANEXO 2

ACRÓNIMOS, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

En el siguiente anexo se recogen los acrónimos empleados para designar materiales poliméricos y técnicas de análisis utilizadas en esta Tesis, así como los signos, símbolos o abreviaturas que designan las diferentes variables que definen propiedades de dichos materiales. La información queda recogida en tres tablas: la primera destinada a los acrónimos para designar diversos materiales poliméricos, la segunda para los acrónimos de las diferentes técnicas utilizadas para el análisis de materiales y la tercera expone las abreviaturas y símbolos de algunas propiedades a las que se ha hecho referencia.

ACRÓNIMOS PARA MATERIALES POLIMÉRICOS	
ACRÓNIMO	NOMBRE
EPS	Poliestireno Expandido
EVA	Copolímero de polietileno-polivinil-acetato
HDPE	Poliétileno de alta densidad
LDPE	Poliétileno de baja densidad
PA	Poliámidas
PC	Polycarbonato
PE	Poliétileno
PMMA	Polimetil metacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PSA	Adhesivo Sensible a la Presión
PU	Poliuretano
PUR	Poliuretano
PVC	Policloruro de vinilo

ACRÓNIMOS PARA TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS	
ACRÓNIMO	NOMBRE
BSE	Electrones Retrodispersados
CG	Cromatografía de Gases
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
EDX	Energías Dispersivas de rayos X
FTIR-ATR	Infrarrojos por Transformada de Fourier-Reflectancia Total Atenuada
GPC (SEC)	Cromatografía de permeación de gel (Cromatografía de exclusión por tamaño molecular)
ME	Microscopía Estereoscópica
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MO	Microscopía óptica
MS	Espectrometría de masas
Py-CG-MS	Pirolisis- Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas
SE	Electrones Secundarios
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SEC (GPC)	Cromatografía de exclusión por tamaño molecular (Cromatografía de permeación de gel)
TGA	Termogravimetría

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	
SÍMBOLO/ABREVIATURA	NOMBRE
A	Absorbancia
D	Diámetro
ΔE_{ab}	Variación de color (CIELab)
ΔE_{00}	Variación de color (CIELab 2000)
ΔH_f	Variación de entalpía de fusión
ΔH_{fc}	Variación de entalpía de fusión de un polímero 100% cristalino
I	Intensidad de la radiación
I_{co}	Índice de carbonilo
IP	Índice de polidispersidad
Lab	Coordenadas del espacio de color CIELab coordenadas de color (L:luminosidad, a:posición entre magenta y verde, b:posición entre amarillo y azul
M_w	Masa molecular másica
M_n	Masa molecular numérica
m/z	Relación masa/carga de iones
P	Presión
Pf	Punto de Fusión

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS (CONTINUACIÓN)	
SÍMBOLO/ABREVIATURA	NOMBRE
T	Temperatura
T	Transmitancia
T _f	Temperatura de fusión
T _g	Temperatura de Transición Vítrea
T/HR	Temperatura/Humedad
δ	Vibraciones de flexión en enlace químico
δ_{rotura}	Alargamiento en la rotura
σ_{rotura}	Tensión en la rotura
λ	Longitud de onda
ν	Vibraciones de tensión en enlace químico
ν	Frecuencia
χ	Grado de cristalinidad (%)

